

SEP 15 1938

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

110. BAND. 1. UND 2. HEFT

MIT 59 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 2. AUGUST 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Spinphänomen und Randbedingungen.

Von **Friedrich Möglic** in Berlin.

(Eingegangen am 9. Mai 1938.)

Es wird gezeigt, daß man durch Abänderung der Randbedingungen die Richtungsquantelung eines Elektrons mit Spin beschreiben kann, ohne die Diracschen und Paulischen Matrizen zu benutzen. Das so berechnete Wasserstoffproblem ergibt eine Feinstrukturformel mit ganzen azimuthalen und halbganzen radialen Quantenzahlen, dafür aber die richtigen Vielfachheiten der Eigenfunktionen. Fügt man zur relativistischen Gordonschen Wellengleichung gewisse invariante Glieder hinzu, so gelangt man zu einer neuen Wellengleichung, die für abgeänderte Randbedingungen und formal einfacher dieselben Ergebnisse liefert, wie die Diracschen Gleichungen des Elektrons.

Aus den Vertauschungsrelationen für die Koordinaten und Impulse lassen sich in bekannter Weise für die Komponenten des Drehimpulses M_x , M_y , M_z Relationen herleiten, die folgendermaßen aussehen:

$$\left. \begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= \frac{h}{2\pi i} M_z; & M_y M_z - M_z M_y &= \frac{h}{2\pi i} M_x \dots \\ M^2 M_x - M_x M^2 &= M^2 M_y - M_y M^2 = M^2 M_z - M_z M^2 = 0, \\ (M^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Born und Jordan¹⁾ haben die Aufgabe gelöst, allein auf Grund dieser Vertauschungsrelationen für den Drehimpuls die irreduziblen Matrizen, die diesen Gleichungen genügen, zu ermitteln. Die Lösungen dieser Gleichungen zerfallen in zwei Gruppen. Die erste hat, abgesehen vom Faktor $\frac{h}{2\pi}$ ganzzahlige Eigenwerte, die Zahl der Zeilen und Kolonnen ist stets ungerade, der größte Eigenwert ist gleich l , wenn $2l+1$ die Zahl der Zeilen bzw. der Kolonnen der Matrizen sind. Die zweite Gruppe besteht aus Matrizen mit gerader Zeilen- und Kolonnenzahl, die Eigenwerte sind halbganzzahlig und der größte ist $\frac{2l-1}{2}$, wenn $2l$ die Zahl der Zeilen bzw. Kolonnen ist.

Zwischen der ersten Gruppe von Matrizen und den gewöhnlichen Kugelfunktionen besteht ein enger Zusammenhang. Bezeichnen wir nämlich mit O_x ; O_y ; O_z folgende Differentialoperatoren:

$$O_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad O_y + iO_z = \frac{h}{2\pi i} \left(e^{i\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i e^{i\vartheta} \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (2)$$

¹⁾ M. Born, P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 132 ff.

so können die Matrizen der ersten Gruppe in folgender Weise erhalten werden:

$$\left. \begin{aligned} (M_x)_{n,n'} &= \int P_l^n e^{in\varphi} O_x P_l^{n'} e^{-in'\varphi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \\ (M_y)_{n,n'} &= \int P_l^n e^{in\varphi} O_y P_l^{n'} e^{-in'\varphi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \\ (M_z)_{n,n'} &= \int P_l^n e^{in\varphi} O_z P_l^{n'} e^{-in'\varphi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob es Funktionen gibt, die zwischen den Operatoren (2) und den Matrizen der zweiten Gruppe die entsprechende Beziehung herstellen. Bisher hatte man lediglich gefunden, daß zwischen den Operatoren

$$O_x + \frac{h}{4\pi} \alpha_1, \quad O_y + \frac{h}{4\pi} \alpha_2, \quad O_z + \frac{h}{4\pi} \alpha_3,$$

wo die α_i die Paulischen zweireihigen Matrizen sind, und den Matrizen der zweiten Gruppe „zweikomponentige und eindeutige Kugelfunktionen“ die Vermittlungsrolle übernehmen. Es sind dies die von Weyl¹⁾ angegebenen Kugelfunktionen, die aus den Gleichungen von Dirac abgeleitet werden.

Wir wollen jetzt zeigen, daß zwischen den Operatoren (2) und den Matrizen der zweiten Gruppe Funktionen die Vermittlung übernehmen, die den Kugelfunktionen sehr ähnlich sind, die sich allerdings wesentlich von ihnen dadurch unterscheiden, daß sie nicht mehr eindeutig sind. Ebenso aber, wie die gewöhnlichen Kugelfunktionen Lösungen der Differentialgleichung

$$O^2 f = (O_x^2 + O_y^2 + O_z^2) f = E f$$

sind, sind es die neuen Funktionen auch, nur sind die Eigenwerte E infolge abgeänderter Randbedingungen andere.

Da die Eigenfunktionen der Quantenmechanik nicht beobachtbar sind, sondern lediglich gewisse Formen zweiten Grades aus ihnen, so nimmt die Aussagegenauigkeit des quantenmechanischen Formalismus nicht ab, wenn man Vieldeutigkeiten in den Wellenfunktionen zuläßt, sofern diese Vielfachheiten innerhalb eines vollständigen orthogonalen Systems für alle Individuen die gleichen sind und bei jedem Individuum nur in der Unbestimmtheit eines komplexen Faktors vom Betrage 1 bestehen.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte zunächst die Eigenfunktionen des Operators $\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Die eindeutigen Funktionen, d. h. die, die sich bei einer Koordinatenverschiebung um 2π reproduzieren, sind die Funktionen $e^{in\varphi}$. Die Funktionen $e^{i(n+\alpha)\varphi}$ reproduzieren sich bei einer

¹⁾ H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. 2. Aufl., S. 202 ff.

solchen Verschiebung ebenfalls, allerdings bis auf den Faktor $e^{2i\pi\alpha}$, und wären daher nach unserer Auffassung auch noch zuzulassen. Fordern wir weiter, daß das konjugiert komplexe Eigenfunktionensystem dieselbe Eigenwertfolge liefert wie das ursprüngliche, so müssen wir $\alpha = \frac{1}{2}$ setzen. Der Operator O_x aus Gleichung (2) hat also die Eigenwerte $\frac{h}{2\pi}(n + \frac{1}{2})$.

Der Operator $O^2 = O_x^2 + O_y^2 + O_z^2$ ist, abgesehen vom Faktor $-\frac{h^2}{4\pi^2}$, mit dem Operator der Kugelflächenfunktionen identisch. Seine Eigenfunktionen sind ein Produkt aus einer Funktion von ϑ und einer Funktion von φ . Als Funktion von φ benutzen wir von nun an unsere zweiwertigen e -Funktionen. Die Funktionen von ϑ genügen dann der Differentialgleichung

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) - \frac{(n + \frac{1}{2})^2}{\sin^2 \vartheta} f = -\bar{E} \cdot f, \quad \bar{E} = + \frac{4\pi^2 E}{h^2}. \quad (3)$$

Von dieser Differentialgleichung zeigen wir folgendes: Ihre Integrale sind Polynome, multipliziert mit einem zweiwertigen Faktor, wenn wir die Eigenwerte \bar{E} geeignet wählen. Um dies durchzuführen, setzen wir $f = (\sin \vartheta)^{n+1/2} \frac{d^{n+1} U}{d(\cos \vartheta)^{n+1}}$ und finden schließlich nach einer Reihe von trivialen Umrechnungen für die neue Funktion U die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 U}{d\vartheta^2} + \left(\bar{E} + \frac{1}{4} \right) U = 0,$$

also

$$U = \cos \left(\sqrt{\bar{E} + \frac{1}{4}} \cdot \vartheta + k \right).$$

Soll nun $\frac{d^{n+1} U}{d(\cos \vartheta)^{n+1}}$ ein Polynom in $\cos \vartheta$ sein, so muß $\sqrt{\bar{E} + \frac{1}{4}}$ einer ganzen Zahl, nennen wir sie $l + 1$, gleich sein, ferner muß k verschwinden. Wir haben damit zu den Eigenwerten $\bar{E} = (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})$ neue Kugelflächenfunktionen gefunden, die folgendermaßen aussehen:

$$P_{l+1/2}^{n+1/2} (\cos \vartheta) e^{i(n+1/2)\varphi} = \sin^{n+1/2} \vartheta \frac{d^{n+1} \cos(l+1)\vartheta}{d(\cos \vartheta)^{n+1}} e^{i(n+1/2)\varphi}. \quad (4)$$

Durch Definition setzen wir ferner fest:

$$P_{l+1/2}^{-n-1/2} = P_{l+1/2}^{n+1/2}.$$

Die ganze Zahl n kann dann alle ganzzahligen Werte zwischen $-l-1$ und l annehmen. Zu einem Wert von l gibt es also $2l+2$ Kugelfunktionen. l kann alle ganzzahligen Werte zwischen Null und Unendlich haben.

Mit ihrer Hilfe können wir Matrizen bilden wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \int P_{l+1/2}^{n+1/2} e^{i(n+1/2)\varphi} O_x P_{l+1/2}^{n'+1/2} e^{-i(n'+1/2)\varphi} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \\ M_y &= \dots \\ M_z &= \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Für jeden ganzzahligen Wert von l existiert ein solches Matrizen-system. Sie stimmen offenbar in den Eigenwerten und in der Zahl der Zeilen und Kolonnen mit den Matrizen des zweiten Systems von Born und Jordan überein. Auch genügen sie den Vertauschungsrelationen, weil die O_x, O_y, O_z es tun und sich die Vertauschungsrelationen von den Operatoren durch 5 auf die Matrizen übertragen. Damit sind die Matrizen 5 äquivalent mit dem zweiten Matrizen-system von Born und Jordan¹⁾.

Dieses zweite Matrizen-system von Born und Jordan entspricht aber dem Drehimpulssystem von Elektronen mit Spin. Daher ist gezeigt, daß man die Eigenschaften des Drehimpulses von Spinelektronen ohne Benutzung der Paulischen Matrizen allein durch gewöhnliche Funktionen beschreiben kann. Ebenso übrigens kann man die Eigenschaften von Systemen ohne Spin ohne weiteres aus den Weylschen „zweikomponentigen“ Kugelfunktionendifferentialgleichungen herleiten, wenn man von den zweikomponentigen Kugelfunktionen nicht Eindeutigkeit, sondern Zweideutigkeit verlangt!

Versucht man nun die Gordonsche relativistische Wellengleichung, spezialisiert auf ein Wasserstoffatom, mit Hilfe dieser neuen Kugelfunktionen zu integrieren, so kann man in üblicher Weise eine Differentialgleichung abspalten, die zur Bestimmung der Energieniveaus dient. Sie hat die Form:

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{4\pi^2}{h^2} \left\{ \frac{E^2 - m^2 c^4}{c^2} + \frac{2e^2 E}{rc^2} - \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - \alpha^2}{r^2} \right\} \psi = 0. \quad (6)$$

Führt man hier die Eigenwertbestimmung in der üblichen Weise²⁾ durch, so ergibt sich:

$$\frac{E}{mc^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{n + \frac{1}{2} + \sqrt{(l+1)^2 - \alpha^2}} \right)^{-1/2}, \quad (7)$$

¹⁾ M. Born, P. Jordan, a. a. O. ²⁾ Vgl. E. Schrödinger, Abh. z. Wellen-mech. S. 7 ff.

während man mit den gewöhnlichen Kugelfunktionen erhalten hätte:

$$\frac{E}{mc^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{n + \frac{1}{2} + \sqrt{(l + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2}} \right)^{-1/2}.$$

Der Wert (7) ist also nur noch bezüglich der radialen Quantenzahl falsch, die ganzzahlig sein müßte. Die Abhängigkeit von der azimuthalen Quantenzahl in (7) ist aber richtig. Ferner ist richtig die Zahl der Eigenfunktionen, die zu einem Eigenwerte gehören, wie man leicht durch Abzählen feststellt; zum kleinsten Eigenwert gehören z. B. zwei Eigenfunktionen.

Wollte man auch zu numerisch richtigen Eigenwerten gelangen, so müßte die rechte Seite von (6) nicht Null sein, sondern den Wert

$$\pm \frac{2\pi}{hc \cdot r} \cdot \sqrt{m^2 c^4 - E^2} \cdot \psi$$

haben, was man leicht verifizieren kann. Das würde also bedeuten, daß man zur relativistischen skalaren Wellengleichung etwas hinzufügen müßte, was im Falle des Wasserstoffatoms gerade diesen Betrag ergibt.

Soll dieser hinzugefügte Operator einigermaßen plausibel sein, so wird man hier wohl zwangsläufig — aber hier, wie man sieht, zum ersten Male, wenn man konstruktiv vorgeht — zur Benutzung der Diracschen Matrizen gezwungen. Nicht also für den Drehimpuls, auch nicht, um die richtige Vielfachheit der Terme zu erhalten, sondern lediglich, um der numerischen Übereinstimmung willen, wird man hier die Diracschen Matrizen benutzen müssen.

Man erinnere sich nämlich daran, daß die Größen $\pm \sqrt{m^2 c^4 - E^2}$ Eigenwerte folgender Matrix sind:

$$mc^2 \gamma_0 + iE \cdot J,$$

vorausgesetzt, daß die Eigenwerte von α_0 und J untereinander gleich und paarweise gleich 1 und -1 sind, daß ferner die Relation $\gamma_0 J + J \gamma_0 = 0$ gilt.

Es gibt zweireihige Matrizen, die dieser letzteren Bedingung genügen. Je zwei der drei Paulischen Matrizen tun es bereits. Aber relativistische Invarianz ist, wie gleich klar wird, mit ihnen nicht zu erreichen. Aus diesem Grunde müssen die Matrizen γ_0 und J mindestens vierreihig sein.

Man hat zu bedenken, daß der Faktor $1/r$ in dem zuzufügenden Operator wohl dem Potential V zugeschrieben werden muß. Wir haben also in dem Operator $\frac{1}{r} (mc^2 \gamma_0 + iEJ)$ folgende Ausdrücke vor uns:

$$mc^2 \cdot V \cdot \gamma_0 \quad \text{und} \quad E \cdot V \cdot J!$$

Sollen diese Ausdrücke relativistisch invariant gemacht werden derart, daß die für ein ruhendes Wasserstoffatom in die erhaltenen Ausdrücke übergehen, so kommt man wohl eindeutig zu folgender Bildung:

$$mc^2 (\gamma_0 V - \sum \gamma_i A_i) + i \cdot J \cdot (EV - \sum p_i \mathfrak{A}_i). \quad (8)$$

Aus Gründen relativistischer Invarianz müssen die Matrizen $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ einen Vierervektor bilden, während J eine Invariante sein muß. J darf auch, wie man leicht sieht, nicht die Einheit sein. Die Einheit ist zwar eine triviale Invariante, aber antikommutiert nicht, wie es ja sein muß, mit γ_0 . Aus Gründen der Invarianz muß also neben dem Matrixvierervektor $(\gamma_0 \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3)$ noch eine nichttriviale Invariante existieren, die mit der Zeitkomponente dieses Vektors antikommutiert. Diese Invariante J ist, wie v. Neumann¹⁾ gezeigt hat, durch das Produkt aller vier Komponenten des Vierervektors gegeben und antikommutiert, wie man sofort sieht, nicht nur mit der Zeitkomponente, sondern mit allen Komponenten des Vierervektors, was ja aus Invarianzgründen auch nötig ist. Alle diese Bedingungen ließen sich mit Matrizen, die weniger als vier Zeilen haben, nicht erfüllen. Für zweireihige Matrizen sieht man ja auch sofort, daß eine Invariante gar nicht existieren kann.

Zu dem skalaren relativistischen Energieoperator

$$W = \left(\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c} V \right)^2 - \sum_1^3 \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_i \right)^2 - m^2 c^2$$

wäre also der mit einer entsprechenden Konstanten multiplizierte Ausdruck (8) hinzuzufügen, so daß schließlich folgende neue Wellengleichung zweiten Grades entsteht:

$$\bar{W}\psi \equiv W\psi + \frac{h}{2\pi ce} \{ mc^2 (\gamma_0 V - \sum \gamma_i \mathfrak{A}_i) + iJ (EV - \sum p_i \mathfrak{A}_i) \} \psi = 0. \quad (9)$$

Aus den Diracschen Gleichungen erhält man ebenfalls einen Differentialoperator zweiten Grades, nämlich:

$$W + \frac{eh}{2\pi c} \sum \gamma_i \gamma_k F_{ik}. \quad (9a)$$

¹⁾ J. v. Neumann, ZS. f. Phys. 48, 868, 1928.

In unserem Ausdruck kommen nur die Potentiale vor, in Diracs Ausdruck auch die elektrischen Feldstärken, denn F_{ik} ist der Sechservektor des Feldes. Viel wesentlicher aber ist dieser Unterschied: Die Lösung von (9) ist vorzunehmen simultan mit der Durchführung der Hauptachsen-transformation von $O^2 = O_x^2 + O_y^2 + O_z^2$, wobei die Transformations-funktionen zweiwertig sein müssen. Gleichung (9a) aber muß gelöst werden unter simultaner Hauptachsentransformation der Drehimpulsmatrix¹⁾

$$\gamma_4 \left\{ \gamma_2 \gamma_0 O_x + \gamma_3 \gamma_1 O_y + \gamma_1 \gamma_2 O_z + \frac{\hbar}{2\pi} \right\},$$

wobei die Funktionen eindeutig sein müssen.

Daß die Gleichung (9) die Differentialoperatoren in der zweiten Ordnung enthält, braucht nach den neuerlichen Untersuchungen von Pauli und Weisskopf²⁾ nicht unbedingt als ein Nachteil des Formalismus angesehen zu werden.

I. Institut für theoretische Physik der Universität.

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 621, 1928. —

²⁾ Helv. Phys. Act. **7**, 709, 1934.

Über Verbreiterung und Verschiebung der höheren Serienlinien des Natriums durch Caesiumdampf.

Von Chr. Füchtbauer und Gg. Heimann in Bonn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1938.)

Die Verbreiterung und Verschiebung durch Caesiumdampf wird an den höheren Serienlinien der Natriumhauptserie gemessen. Das Resultat zeigt, daß die Verbreiterung der Natriumlinien außerordentlich groß und gleich derjenigen der Caesiumlinien durch Caesium ist. Aus der Verschiebung wird noch der Wirkungsquerschnitt der Caesiumatome gegen langsame Elektronen berechnet.

Die Verbreiterung und Verschiebung der Alkalilinen durch die verschiedenen Gase, Edelgase, Stickstoff usw., ist bereits mehrfach untersucht. Es schien uns daher erwünscht, trotz der großen experimentellen Schwierigkeiten auch einen Alkalidampf als fremdes Störgas zu verwenden.

Es wurden die höheren Serienglieder der Natriumhauptserie etwa von $1s-9p$ ab mit einem Spektrographen von hoher Dispersion untersucht und als Störgas Caesiumdampf benutzt. Die Störungen der Natriumlinien durch Natriumdampf selbst sind dann infolge des großen Druckunterschiedes, der bei einer Temperatur von 375° etwa $1:30$ ist, gegen die Störungen durch den Caesiumdampf zu vernachlässigen. Die Natriumhauptserie reicht zudem am weitesten ins Ultraviolett. Bei Verwendung eines Quarzspektrographen hat man also den Vorteil großer Dispersion, die für die Meßgenauigkeit günstig ist.

Zu einer genauen Ausmessung der Halbwertsbreite einer Spektrallinie ist eine Absorption bis auf 20 bis 30% Rest erforderlich. Im Bereich der Versuchstemperaturen, bei denen das Caesium einen zur Verbreiterung gerade genügenden Dampfdruck hat, erfüllt das Natrium als Absorber bei einer günstigen Länge des Versuchsrohres diese Forderung richtiger Absorption.

Bei Caesium liegen schließlich schon Ergebnisse über Eigendruckbreiten vor, die zu Vergleichen herangezogen werden können.

Versuchsanordnung.

Einen Überblick über die gesamte Versuchsanordnung gibt die untenstehende Skizze.

Die wichtigsten Teile sind:

Der Quarzspektrograph (*a*), dann das Absorptionsrohr mit dem elektrisch geheizten Ofen (*b*) und die beiden Quarz-Flußspat-Achromate (*L 1*.

L 2), die die Lichtquelle (c) durch das Absorptionsrohr hindurch auf den Spalt des Spektrographen abbilden. Ferner diente ein kleines Spektrometer zusammen mit der Hilfslichtquelle (e) zur Bestimmung des Caesiumdampfdruckes im Absorptionsrohr.

a) *Der Spektrograph und die Lichtquelle.* Der Quarzspektrograph von Steinheil hatte zwei Cornuprismen von 64° (Basislänge 84 mm) und ein Halbprisma, das mit Hochheimischer Legierung verspiegelt war. Die Autokollimation wurde durch eine Quarzlinse von 3000 mm Brennweite bewirkt. Ein doppelwandiger Holzkasten mit Watteisolation sorgte für gleichmäßige Temperatur

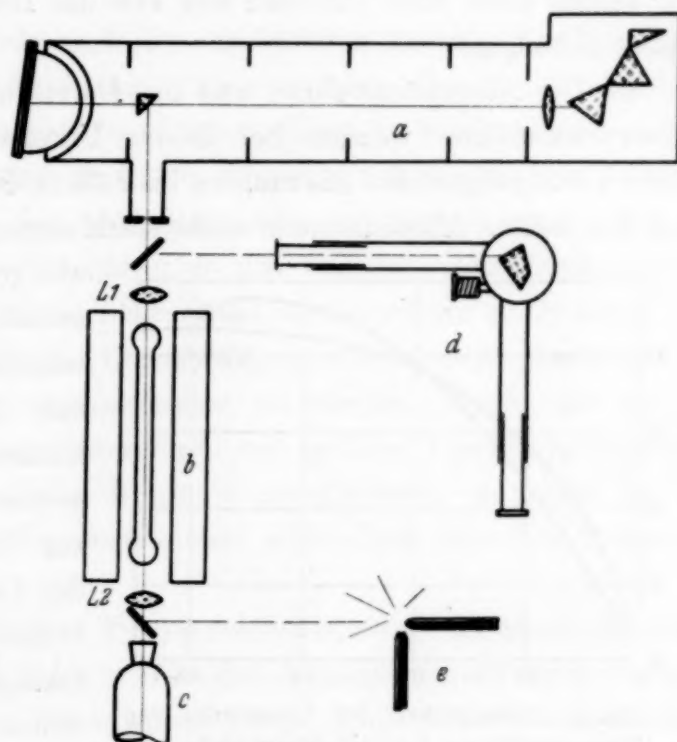


Fig. 1. Versuchsanordnung.

der Optik. Die nutzbare Öffnung der Anordnung war etwa $1:60$. Die Dispersion im Gebiet von 2490 bis 2430 Å betrug im Mittel $0,42 \text{ Å pro mm}$, bei einer Schiefstellung der Platte von nur 14° gegen die Normale des Hauptstrahles.

Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, die in dem erwähnten Spektralbereich ein sehr helles und gleichmäßiges Kontinuum gab. Die große Helligkeit des Kontinuums war für das Gelingen der Arbeit wesentlich, denn da bei der Versuchstemperatur von 375° der Caesiumdampf das Glas stark bräunt, so daß die Absorptionsröhren bald undurchsichtig werden, war die Aufnahmedauer auf 2 bis 3 Stunden, die Lebensdauer einer Röhre, beschränkt.

Um die günstigsten Bedingungen zu finden, wurde die Abhängigkeit der photographischen Intensität im Gebiet von 2450 Å von der zum Betrieb der Lampe verwendeten Stromart und der Belastung der Lampe untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung, die mit Wechselstrom von 50 und 500 Perioden durchgeführt wurde, ist in den untenstehenden Kurven wiedergegeben.

Wie man sieht, liegen die günstigsten Betriebsverhältnisse für unsere Lampe bei Wechselstrom von 50 Perioden und einer Stromstärke von 0,7 Amp. vor. Die Spannung, die durch den Fülldruck der Lampe gegeben ist, betrug etwa 3200 Volt und war von der Belastung und der Stromart wenig abhängig.

b) *Die Absorptionsröhren und die Darstellung des Caesiums.* An die Absorptionsröhren wurden bei diesen Untersuchungen besonders hohe Anforderungen gestellt. Sie mußten bis 2430 Å durchlässig sein, und durften von den heißen Alkalidämpfen nicht stark angegriffen werden. Man hätte,

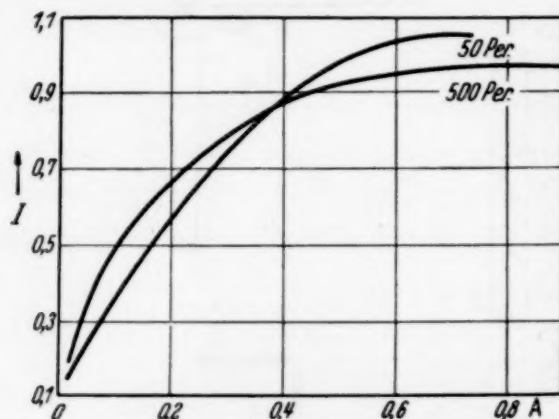


Fig. 2. Abhängigkeit der Lichtstärke der Wasserstofflampe von der Stromstärke und der Frequenz, bei 2450 Å (Intensität in willkürlichen Einheiten).

wie gewöhnlich bei Absorptionsarbeiten, ein Stahlrohr verwenden und außerhalb des Ofens mit Quarzplatten verschließen können. Dann wäre es nötig gewesen, ein indifferentes Gas zur Verringerung der Diffusion des Caesiums einzufüllen. Aber es hätte sich dann kein so gleichmäßiger und definierter Dampfdruck des Caesiums einstellen können wie bei unseren Versuchen, deshalb wurde trotz der

großen Schwierigkeiten daran festgehalten, das ganze Absorptionsrohr einschließlich der Enden in den Bereich der gleichmäßigen Temperatur des Ofens zu bringen.

In einem Vorversuch wurde deshalb das alkalifreie Glas von Schott und Gen. (4773), das in früheren Arbeiten von Füchtbauer und Mitarbeitern schon unter ähnlichen Bedingungen seine Brauchbarkeit erwiesen hatte, geprüft. In der Tat wurde dieses Glas bei einer Temperatur von 390° von dem Caesiumdampf weniger stark angegriffen als irgendein anderes der zahlreichen versuchten Gläser. Die Absorption betrug in dem erwähnten Spektralbereich bei einer Schichtdicke von 0,1 mm nur 66%. Das Glas konnte also zur Herstellung der Röhren verwendet werden.

Diese hatten eine Länge von 100 cm und einen Durchmesser von 1,7 cm. An jedem Ende war eine Kugel von 3 cm Durchmesser aufgeblasen. Die Wandstärke dieser Kugel betrug an der Durchtrittsstelle des Lichtes nur 0,04 bis 0,05 mm.

Zur Vorbereitung für den Versuch wurden die Röhren an der Diffusionspumpe durch Ausheizen entgast. Durch ein in der Mitte angebrachtes

Ansatzrohr wurde dann das Natrium eindestilliert und auf das mittlere Drittel der Rohrwandung gleichmäßig aufgedampft. In einem seitlichen Ansatzrohr, das etwa 10 cm über das Rohrende hinausragte, befand sich das Caesium.

Das Rohecaesium wurde nach der aus früheren Arbeiten her bekannten Methode aus Caesiumchlorid und Calciumspänen dargestellt. Nachher wurde das Metall durch mehrfaches Umdestillieren im Hochvakuum entgast und gereinigt und schließlich in kleine Glaskugeln verteilt. Diese wurden dann beim Umfüllen in das Absorptionsrohr in einem Ansatz elektromagnetisch zertrümmert und gaben so das Caesium zum Eindestillieren wieder frei. Nach der Füllung blieb das Absorptionsrohr noch einige Zeit unter leichtem Erhitzen bis zur Erreichung eines konstanten Hochvakuums an der Pumpe, um dann abgeschmolzen zu werden. Wegen der äußerst dünnen Endflächen mußten die Röhren mit größter Vorsicht gehandhabt werden. Denn wurde das eine Rohrende zertrümmert, so zerriß die eindringende Luft auch die Gegenseite und schleuderte hier das brennende Alkalimetall aus.

c) *Ofen und Hilfsmittel zur Temperaturbestimmung.* In einem elektrisch geheizten, 130 cm langen Ofen wurde das Absorptionsrohr beim Versuch erhitzt. Die Enden des Ofens waren durch Quarzplatten verschlossen, so daß jede Störung durch Luftströmungen vermieden wurde.

Zur Temperaturbestimmung dienten Silber-Konstantan-Thermoelemente. Das Meßelement war jeweils mit einem gleichen Element, dessen Lötstelle sich in siedendem Benzophenon (Siedepunkt: $305,4^{\circ}$) befand, hintereinander geschaltet, so daß die Differenzspannung beider gemessen wurde. Dadurch war es möglich, ein empfindlicheres Zeigergalvanometer zu verwenden.

Versuch.

Zum Versuch mußte der Ofen möglichst schnell hochgeheizt werden. Besonderer Wert wurde auf die schnelle Überbrückung des Temperaturbereiches von 330 bis 370° gelegt, da sich in diesem Gebiet der Glasangriff durch die Alkalidämpfe schon bemerkbar macht. War die Temperatur von 375° erreicht, so wurde die Feinregulierung vorgenommen: Mitte des Ofens auf 378° , Enden 380° und die Stelle des Caesiumvorrates auf 365° . Der Ansatz mit dem Caesium wurde um ungefähr 15° kälter gehalten, damit die kontinuierliche Absorption durch den Caesiumdampf, die bei einer Schichtdicke von 100 cm nicht unerheblich ist, noch erträglich blieb. Die Temperatur der Rohrmitte war durch die Rohrlänge, den bei dieser Temperatur herrschenden Natriumdampfdruck und der von beiden abhängigen

Absorptionstiefe der Spektrallinien vorgegeben. Etwa 10 Minuten nach der Einregulierung waren die Temperaturen im Ofen konstant. Schwankungen über längere Zeiten betrugen nur noch maximal $\pm 1^\circ$.

Die Aufnahme dauerte $2\frac{1}{2}$ Stunden. Eine längere Belichtungszeit war zwecklos, da die Endflächen der Röhren inzwischen stark geschwärzt und für Ultraviolett undurchlässig waren.

Messung des Caesiumdampfdruckes.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Messung des Caesiumdampfdruckes während des Versuches. Durch die Bildung einer Natrium-Caesium-Legierung von undefinierter Zusammensetzung, die den Sättigungsdruck in unübersichtlicher Weise veränderte, war eine Bestimmung über eine Temperatur-Sättigungsdruckkurve nicht möglich. Es wurde deshalb

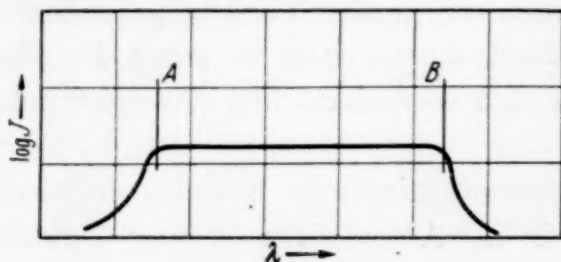


Fig. 3. Intensitätsverteilung einer bis auf den Grund absorbierten Spektrallinie.

versucht, die Breite von Spektrallinien zur Dampfdruckmessung zu benutzen. Für den vorliegenden Fall besonders geeignet war eine der Linien des blauen Caesiumdoubletts $1s-3p$ (4555 \AA). Diese Linie zeigte in dem fraglichen Druck-

bereich schon eine Breite von 5 bis 10 \AA , die im vorliegenden Falle durch das Zusammenwirken von zwei Umständen bedingt ist. Sie rührt nicht nur von normaler Druckverbreiterung, sondern vor allem auch daher, daß die Linie 4555 bis auf den Grund absorbiert ist. Der Dampfdruck des Caesiums betrug ja im vorliegenden Falle etwa 6 mm , während zur Erzielung einer meßbaren Absorption der blauen Caesiumlinien ein Dampfdruck von nur einigen tausendstel mm genügen würde.

Die Intensitätsverteilung einer solchen sehr tief absorbierten Linie zeigt die vorstehende Figur.

Die Ausmessung der Stellen A und B , welche die Breite der Linie angeben, ist, wie man aus dem plötzlichen Intensitätsabfall sieht, mit großer Genauigkeit möglich.

Im folgenden soll noch kurz die zur Druckmessung dienende Nebenapparatur beschrieben werden. Über ein Reflexionsprisma und den ersten Achromaten wurde die Anode einer Kohlebogenlampe in der Mitte des Absorptionsrohres abgebildet. Der zweite Achromat entwarf dann über einen Spiegel das Bild schließlich auf dem Spalt eines Hilgerschen Spektrometers. Die Ausmessung der Linienbreite geschah direkt, mit Hilfe von

Fadenkreuz und Wellenlängenskala, auf der noch eine verfeinerte Hilfskala angebracht war, die Wellenlängendifferenzen von $0,5 \text{ \AA}$, entsprechend Druckdifferenzen von $0,5 \text{ mm}$, noch abzulesen gestattete.

Das Ein- und Ausfahren von Prisma und Spiegel in den Hauptstrahlengang geschah pneumatisch, so daß eine Druckmessung während der Aufnahme nur etwa eine Minute in Anspruch nahm.

Um den Caesiumdampfdruck als Funktion der gemessenen Breite von 4555 zu erhalten, nahmen wir eine Eichkurve mit einer Röhre, die nur Caesium enthielt, auf. Der Dampfdruck war in diesem Falle aus der Temperatur zu bestimmen. Da in dem Temperaturbereich von 300 bis 400° keine direkt gemessenen Werte des Sättigungsdruckes vorliegen, wurden diese Werte durch eine graphische Interpolation, zwischen den von Kröner gemessenen Werten, die bis etwa 300° reichen, und dem Siedepunkt, der von Ruff bestimmt worden ist, ermittelt. Die so erhaltenen Werte des Sättigungsdruckes waren, wie sich später herausstellte, recht genau. Sie wichen im ungünstigsten Falle nur etwa 5% von den Werten ab, die von Langmuir und Taylor¹⁾ nach der „Positiven Ionenmethode“ gefunden wurden. Diese Arbeit von Langmuir und Taylor erschien, als die vorliegende Arbeit schon fast beendet war. Es werden dort direkt gemessene Werte des Sättigungsdruckes in der Nähe des Schmelzpunktes des Caesiums angegeben, die nach dieser obengenannten Methode bestimmt sind. Die weiteren Werte bis zum Siedepunkt des Caesiums werden dann mit Hilfe einer dreigliedrigen Dampfdruckformel berechnet. Für den flüssigen Zustand des Caesiums lautet diese Gleichung:

$$\log p = 11,0531 - 1,35 \log T - (4041/T).$$

Die mit dieser Formel erhaltenen Werte sind, wie man durch Vergleich mit den Krönerschen Messungen feststellen kann, sehr genau. Deshalb wurden auch für die Auswertung der Aufnahmen die sich aus dieser Gleichung ergebenden Werte des Dampfdruckes benutzt; sie sind in der folgenden Tabelle neben Werten von Kröner aufgeführt.

t °C	T °K	p in mm Kröner	p in mm Langmuir und Taylor
300	573	1,8	1,94
320	593	—	3,15
327	600	3,6	3,70
360	633	—	7,46
380	653	—	12,01
400	673	—	16,07

¹⁾ Langmuir u. R. Taylor, Phys. Rev. **51**, 153, 1937.

Die Eichkurve unter Zugrundelegung dieser Drucke, welche die am Spektrometer gemessenen Linienbreiten im Verhältnis zum Druck des Caesiums darstellt, zeigt die folgende Figur.

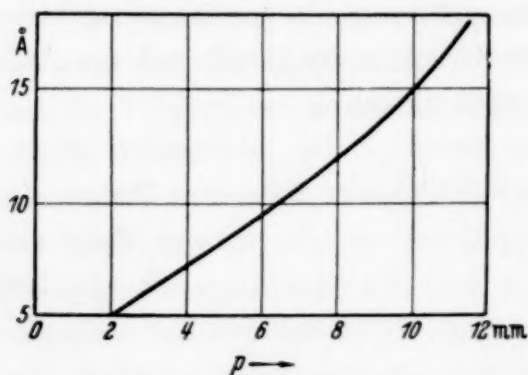


Fig. 4. Breite der Caesiumlinie 4555 in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Caesiums.

Es ist noch zu erwähnen, daß eine Druckmessung mit Hilfe der blauen Caesiumlinie 4555 im Bereich von 300 bis 380° möglich ist; dies entspricht einem Dampfdruckintervall von etwa 2 bis 12 mm. Oberhalb dieser Grenze ist wegen der sehr starken Caesiumbanden-Absorption eine Ausmessung der Linien nicht mehr möglich.

Photometrierung und Intensitätsmarken.

Die Intensitätsmarken wurden durch Einbringen von Filter verschiedener Durchlässigkeit, die an geeigneten Stellen der Kassette eingelegt wurden, erhalten. Die Filter bestanden aus einer Quarzplatte mit kathodisch aufgestäubten, halbdurchlässigen Platinstreifen. Zur Eichung wurden sie an die Stelle der Platte gebracht, die sie auch bei den späteren Aufnahmen einnehmen sollten. Dann wurden in verschiedener Höhe der Platte vier Aufnahmen je eines Kontinuums gemacht, deren Intensität verschieden, aber bekannt war. Aus den so erhaltenen Schwärzungen, die zwischen 0,3 und 1,2 lagen, ließ sich nun die Schwärzungskurve, und aus dieser die Intensität der Marken und somit die Durchlässigkeit der Filterstreifen bestimmen. Aus drei solchen Aufnahmen, die in den Werten nur sehr wenig unterschieden waren, ergab sich eine mittlere Durchlässigkeit von Stufe 1 zu 46,6% und Stufe 2 zu 21,4%. Eine dritte Stufe ergab die unbestäubte Quarzplatte, die infolge der Schiefstellung der Kassette einen Reflexionsverlust von 15% gab.

Die gesamten Aufnahmen wurden auf Eisenberger Ultra-Rapid-Platten gemacht (alte Emulsion ohne Farbstoffzusatz). Diese Platte hat neben der hohen Empfindlichkeit ein sehr feines und gleichmäßiges Korn.

Entwickelt wurde mit Metol-Hydrochinon-Entwickler im normalen Ansatz bei einer Temperatur von 18 bis 20°. Auf diese Art erhielten wir immer schleierfreie Aufnahmen.

Ausgewertet wurden die Aufnahmen mit dem von Waibel konstruierten lichtelektrischen Photometer¹⁾. Jedoch war die damals benutzte Alkali-

¹⁾ F. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929.

zelle durch eine Selensperrschichtzelle ersetzt. — Hierdurch wurde die Verwendung eines normalen Galvanometers mit einer Stromempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ Amp. als Anzeigeeinstrument möglich. Das Meßmikroskop hatte ein Objektiv von 20facher Vergrößerung und die Spaltblende war so bemessen, daß sie am Plattenort $0,015 \times 1,2$ mm ausblendete. Die Breitenaufnahmen wurden in der Art ausgemessen, daß durch jede Linie etwa 40 Meßpunkte gelegt wurden. Die äußersten lagen 1 mm von der Linienmitte entfernt, der Abstand zweier Meßpunkte betrug hier 0,1 mm. Nach der Mitte hin nahm dieser Abstand ab und war in der Nähe des Linienmaximums nur 0,01 mm. Jede Linie wurde in dieser Art dreimal vermessen. Mit Hilfe der Schwärzungskurve, die jeweils aus den oben beschriebenen Marken erhalten, wurde die Intensität der einzelnen Linienpunkte berechnet. Die erhaltenen Werte aufgetragen ergaben dann die Intensitätsverteilung über die ganze Linie. Es blieb nur noch der Intensitätsabfall des Kontinuums über die Linienbreite zu berücksichtigen. Nach Anbringen dieser Korrektur, die graphisch ermittelt wurde, wurde die Linie noch einmal neu gezeichnet und aus dieser nun endgültigen Intensitätsverteilung die Halbwertsbreite bestimmt. [Nach Voigt ist die Halbwertsbreite, wenn die Intensitätsverteilung über eine Spektrallinie durch

$$J = J_0 \cdot e^{-c(n\lambda)}$$

gegeben ist, als das Intervall definiert, in welchem $n\lambda$ größer oder kleiner als $(n\lambda)_{\max}/2$ ist.]

Ergebnisse.

a) *Verbreiterung.* Von sechs gemachten Aufnahmen kamen die drei zur Auswertung, die eine genügende Schwärzung zeigten. Die Verhältnisse, Temperatur und Druck, unter denen diese Aufnahmen gemacht wurden, waren fast gleich. Bei höheren Drucken war es nicht möglich, auswertbare Aufnahmen zu erhalten, da hier die Absorption durch den Caesiumdampf zu stark ist. Zu kleineren Drucken überzugehen, war wegen der dann zu erwartenden geringen Linienbreite ebenfalls zwecklos. Eine Abhängigkeit von Druck und Breite über einen größeren Bereich konnte deshalb nicht ermittelt werden.

Die Meßergebnisse der drei Aufnahmen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1. Aufnahme. Temperatur = 378° , Druck des Cs = 5,47 mm, $p_0 = 2,3$ mm:

Linie 1s—9p,	Breite = $0,101 \text{ \AA} = 1,64 \text{ cm}^{-1}$,
„ 1s—10p,	„ = $0,092 \text{ \AA} = 1,51 \text{ cm}^{-1}$,
„ 1s—11p,	„ = $0,093 \text{ \AA} = 1,53 \text{ cm}^{-1}$,
„ 1s—12p,	„ = $0,090 \text{ \AA} = 1,51 \text{ cm}^{-1}$.

2. Aufnahme. Temperatur = 376° , Druck des Cs = 6,0 mm, $p_0 = 2,52$ mm.

Linie $1s-9p$, Breite = $0,105 \text{ \AA} = 1,705 \text{ cm}^{-1}$.

3. Aufnahme. Temperatur = 377° , Druck des Cs = 4,77 mm, $p_0 = 2$ mm:

Linie $1s-9p$, Breite = $0,085 \text{ \AA} = 1,38 \text{ cm}^{-1}$,

„ $1s-10p$, „ = $0,083 \text{ \AA} = 1,36 \text{ cm}^{-1}$,

„ $1s-11p$, „ = $0,082 \text{ \AA} = 1,32 \text{ cm}^{-1}$.

Die angegebene Breite ist die Halbwertsbreite.

Die gemessenen Breiten betragen in Plattenmillimetern etwa 0,2 mm. Bei einer Spaltweite von 0,03 mm, wie sie für alle Aufnahmen benutzt wurde, war die Breite einer ungestörten Natriumabsorptionslinie ($1s-9p$) = 0,045 mm. Da diese Breite kaum $\frac{1}{4}$ der oben angegebenen Breiten ist, kann keine vorgetäuschte Breite vorliegen, die Verbreiterung ist also reell.

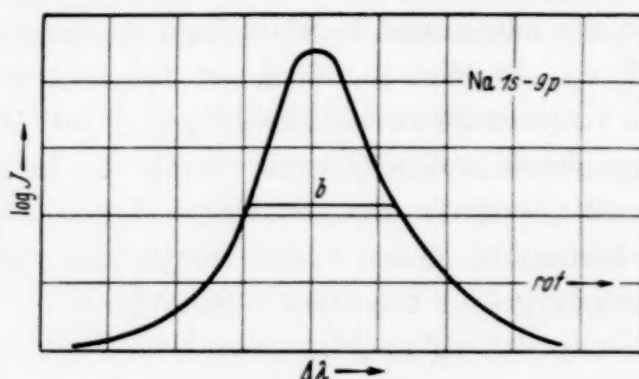


Fig. 5. Intensitätsverteilung der verbreiterten Na-Linie $1s-9p$.

Reduziert man alle Werte auf 375°C und einen Druck von 6 mm, so ergeben sich die folgenden Mittelwerte der Verbreiterung:

Linie	Breite	Linie	Breite
$1s-9p$	$1,73 \text{ cm}^{-1}$	$1s-11p$	$1,63 \text{ cm}^{-1}$
$1s-10p$	$1,65 \text{ „}$	$1s-12p$	$1,60 \text{ „}$

Die von Füchtbauer¹⁾ gefundene Abnahme der Linienbreite gegen das Serienende hin und die Annäherung an einen Grenzwert findet sich also auch bei der Verbreiterung durch Caesiumdampf wieder.

Vor allem aber fällt die Größe der Verbreiterung durch den Caesiumdampf auf. Sie ist etwa 100mal so groß, als z. B. die Verbreiterung durch Argon bei einem entsprechenden Druck. Dies deutet auf einen außerordentlich großen Wirkungsquerschnitt, den die Alkaliatome bei der Streuung langsamer Elektronen für den Grenzwert 0 der Geschwindigkeit zeigen müssen.

Unsymmetrie. Die vorstehende Figur zeigt die Intensitätsverteilung der verbreiterten Natriumlinie $1s-9p$.

¹⁾ Chr. Füchtbauer u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **97**, 699, 1935.

Wie man sieht, verbreitert der Caesiumdampf die Natriumlinien ziemlich stark nach Rot. Die Unsymmetrie ist bei dem höchsten gemessenen Serienglied (12p) noch durchaus deutlich. Wir erinnern daran, daß auch bei anderen Störgasen sich die Unsymmetrie bei den höchsten Seriengliedern nicht mehr änderte.

Vergleich mit der Verbreiterung von Caesium durch Caesiumdampf.

Wir vergleichen nun obige Werte mit denjenigen, die Waibel l. c. bei der Verbreiterung der Caesiumlinien durch Caesium bei ähnlichen Dampfdrücken gemessen hat.

Waibel findet bei 405° C und einem Druck von 17,8 mm eine Breite für das 11—14-Serienglied von $11 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1} = 3,7 \text{ cm}^{-1}$. Bei 378° und 10,5 mm Caesiumdampf eine solche von $8 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1} = 2,67 \text{ cm}^{-1}$. Zum Vergleich werden nun alle Werte auf 375° C und die relative Dichte 1 umgerechnet. Die Reduktionsformel lautet, wenn man die Temperaturabhängigkeit annimmt, wie sie von der Lorenzschen Stoßtheorie verlangt wird:

$$b(\text{red}) = b \sqrt{T \cdot 648/p} \cdot 273, \quad b = \text{Halbwertsbreite.}$$

Als reduzierte Breiten erhält man:

Cs/Cs: 385 cm ⁻¹ ;	Cs/Cs: 456 cm ⁻¹ ;	Na/Cs: 480 cm ⁻¹ .
<u>(p = 17,8)</u>	<u>(p = 10,5)</u>	<u>(p = 6,00)</u>

p in mm.

Man muß es also für wahrscheinlich halten, daß die Verbreiterung der Natriumlinien und der Caesiumlinien durch Caesiumdampf an der Seriengrenze gleich oder sehr wenig verschieden ist. Die Intensitätsverteilung innerhalb der Linien zeigt ebenfalls die gleichen Eigenarten, Unsymmetrie nach Rot, wie sie Waibel im Falle Caesium/Caesium gefunden hat. Nach Obigem dürfte also die sogenannte Eigendruckbreite bei den höheren Seriengliedern eine normale Stoßbreite sein, die an der Seriengrenze nicht vom Absorber, sondern nur vom Störgas (hier Alkalidampf) abhängig ist.

b) *Verschiebung.* Um die Verschiebung der gestörten Linien messen zu können, war es notwendig, neben dem eigentlichen Kontinuum, welches die Absorptionslinien enthielt, noch ein zweites Linienspektrum mit scharfen, in ihrer Lage genau definierten Linien aufzunehmen. Gegen diese konnte dann eine Verschiebung gemessen werden. Als gut geeignet erwiesen sich die scharfen Linien des schwach belasteten Eisenbogens. Gegenseitige Störungen der Absorptions- und Emissionslinien waren bei der großen Dispersion des Spektrographen nicht zu bemerken.

Bei der Durchführung der Aufnahmen verfahren wir nun so: Zuerst wurde mit einem Absorptionsrohr, welches nur Natrium enthielt, eine Aufnahme der unverschobenen Linien gemacht. Dann wurde vor den Spalt des Spektrographen ein V_{2a} -Stahlspiegel gebracht und über diesen der Eisenbogen auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Spalthöhe betrug 1,5 mm. Nach 30 sec Belichtungszeit mit dem Eisenbogen wurde die Kassette 1 cm in der Höhe verschoben und unter den gleichen Bedingungen an dieser Stelle der Platte ein ebensolches Spektrum des Eisenbogens aufgenommen. Nachdem der Spiegel aus dem Hauptstrahlengang wieder entfernt war, wurde das Natrium enthaltende Absorptionsrohr aus dem Ofen genommen und durch ein solches mit Natrium/Caesiumfüllung ersetzt. In der gleichen Plattenstellung wurden nun die gestörten Linien aufgenommen. Die Platte enthielt also schließlich zwei Aufnahmen des Kontinuums mit den Absorptionslinien und dazwischen die Emissionslinien des Eisenbogens. Es ist noch zu bemerken, daß das Natrium enthaltende Rohr, welches zu den Aufnahmen der unverschobenen Linien diente, eine Neonfüllung von 70 mm Neon enthielt. Diese verhinderte durch Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit des Natriumdampfes ein Angreifen der Endflächen des Rohres, so daß dieses für mehrere Aufnahmen verwendet werden konnte. Die durch die Neonfüllung bedingte geringere Schichtdicke des Natriumdampfes konnte in Kauf genommen werden, da man für Verschiebungsaufnahmen nicht die Absorptionstiefe wünscht, wie sie etwa für Breitenaufnahmen erforderlich ist. Die durch Neon bei diesem Druck hervorgerufene Verschiebung ist außerordentlich gering und liegt weit innerhalb der Fehlergrenze.

Die Ausmessung der Linienlage geschah wieder mit Hilfe des Waibelschen Photometers.

Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

1. Aufnahme. Temperatur: 375° C, Caesiumdampfdruck: 4,75 mm.

Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung
1s-10p	0,49 cm ⁻¹	1s-13p	0,54 cm ⁻¹	1s-16p	0,63 cm ⁻¹
1s-11p	0,51 „	1s-14p	0,57 „	1s-17p	0,68 „
1s-12p	0,53 „				

2. Aufnahme. Temperatur: 385° C, Caesiumdampfdruck: 4,3 mm.

Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung
1s-14p	0,52 cm ⁻¹	1s-16p	0,62 cm ⁻¹	1s-18p	0,62 cm ⁻¹
1s-15p	0,55 „	1s-17p	0,63 „		

3. Aufnahme. Temperatur: 387° C, Caesiumdampfdruck: 5,10 mm.

Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung
1s—9p	0,45 cm ⁻¹	1s—13p	0,56 cm ⁻¹	1s—17p	0,72 cm ⁻¹
1s—10p	0,54 „	1s—14p	0,60 „	1s—19p	0,71 „
1s—11p	0,55 „	1s—15p	0,64 „	1s—20p	0,71 „
1s—12p	0,56 „	1s—16p	0,67 „		

Die Verschiebung geht dabei immer nach Rot!

Reduzieren wir die Ergebnisse auf 375° C und 10 mm Hg, wobei angenommen wird, daß die Verschiebung der Teilchenzahl n proportional ist, so erhalten wir die folgenden Mittelwerte der Verschiebung:

Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung	Linie	Verschiebung
1s—10p	1,06 cm ⁻¹	1s—14p	1,22 cm ⁻¹	1s—18p	1,49 cm ⁻¹
1s—11p	1,1 „	1s—15p	1,32 „	1s—19p	1,45 „
1s—12p	1,12 „	1s—16p	1,39 „	1s—20p	1,45 „
1s—13p	1,14 „	1s—17p	1,45 „		

Diese Werte, in einer Kurve aufgetragen, ergeben folgendes Bild.

Die Größe der Verschiebung wächst stetig bis zum 18. oder 19. Serienglied und wird dann gegen das Serienende hin konstant. Sie zeigt also einen ähnlichen Verlauf wie die durch Argon hervorgerufene Verschiebung.

Berechnung des Wirkungsquerschnittes von Caesium gegen langsame Elektronen.

Für die hohen Serienglieder setzt sich nach der Theorie von Fermi¹⁾ die Verschiebung aus zwei Anteilen zusammen, die sich in ihrer Wirkung addieren. Der erste, kleinere Anteil, rührt von einer dielektrischen Polarisierung des Atomrumpfes und einer damit verbundenen Erniedrigung des p -Termes her. Dieser Anteil gibt also eine Rotverschiebung. Er berechnet sich nach Fermi zu:

$$\Delta \varepsilon = \frac{20 e^2 (\varepsilon_0 - 1) n^{4/3}}{8 h c N},$$

wo ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Störgases für 0° und 1 Atm. ist.

Der andere, wesentlich größere Anteil hängt im wesentlichen vom Wirkungsquerschnitt der Störgasatome gegen langsame Elektronen ab, und ist gegeben durch:

$$\Delta \sigma = \frac{h \cdot n \cdot \sqrt{\sigma}}{4 \pi^{3/2} m C} = 1,09 \cdot 10^{11} n \sqrt{\sigma}$$

¹⁾ E. Fermi, N. Cim. XI, N. 3, 1934.

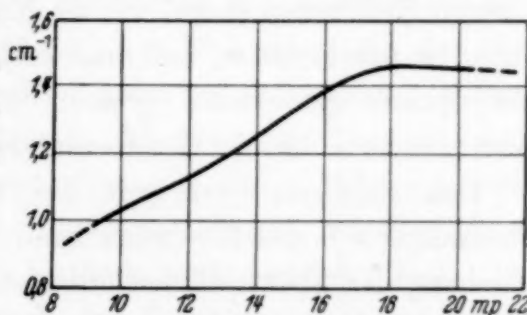


Fig. 6. Verschiebung der Na-Linien durch Caesiumdampf von 10 mm Hg und 375° C.

Die Polarisierbarkeit des Caesiumatoms ist nach Weisskopf $p = 54 \cdot 10^{-24}$. Daraus berechnet sich die Dielektrizitätskonstante zu:

$$\varepsilon = (54 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \pi N_0) + 1 = 1,01835.$$

Unter Benutzung dieses Wertes erhält man den $\Delta\varepsilon$ -Anteil zu $0,054 \text{ cm}^{-1}$. Dieser unsichere Anteil liegt also fast in der Fehlergrenze.

Für $p = 10 \text{ mm}$ und 375° war

$$\Delta = 1,450 \text{ cm}^{-1}$$

$$- \Delta\varepsilon = 0,054 \text{ „}$$

$$\Delta\sigma = 1,396 \text{ cm}^{-1}$$

oder

$$\Delta\sigma = 1,40 \text{ „}$$

Dieser Wert wird zur Errechnung des Wirkungsquerschnittes von Caesiumatomen gegen langsame Elektronen benutzt und man erhält:

$$\sigma = 7,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{cm}^3.$$

Es ist dies der Wirkungsquerschnitt eines Caesiumatoms. Um den Wirkungsquerschnitt für 1 cm^3 bei 1 mm Druck zu erhalten, muß noch mit $2,7 \cdot 10^{19}/760 = 3,55 \cdot 10^{16}$ multipliziert werden.

Der aus der Verschiebung gemessene Wirkungsquerschnitt von Caesium ist:

$$25,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3.$$

Der von Brode¹⁾ elektrisch gemessene Wirkungsquerschnitt von Caesium gegen langsame Elektronen von einer Geschwindigkeit von etwa $0,8 \sqrt{\text{Volt}}$ ist $1,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Der Wirkungsquerschnitt gegenüber langsameren Elektronen steigt, wie die Kurve von Brode zeigt, noch stark an. Daher ist anzunehmen, daß man auch auf rein elektrischem Wege zu dem hier optisch gemessenen großen Wirkungsquerschnitt gelangen würde, wenn man zu so kleinen Geschwindigkeiten des Elektrons übergehen könnte.

Den richtigen Grenzwert des Wirkungsquerschnittes für die Geschwindigkeit 0 des Elektrons kann man eben nur optisch aus der Verschiebung der Spektrallinien erhalten.

Zu der Arbeit diente ein früher mit Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft gebauter Spektrograph, für den wir zu großem Dank verpflichtet sind. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgesellschaft für die Überlassung der Achromate.

Bonn, Physikalisches Institut, im März 1938.

¹⁾ R. B. Brode, Phys. Rev. **33**, 6, 1069, 1929.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Über die Townsendsche Ionisierungszahl γ und ihre Feldstärkeabhängigkeit *).

Von R. Schöfer in Berlin-Siemensstadt.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1938.)

Zur Bestimmung der Townsendschen Ionisierungszahl γ aus der Zündbedingung $\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) = 1$ wurden genaue Zündspannungsmessungen an Elektroden verschiedenen Materials in Argon ausgeführt. Durch Veränderung des Elektrodenabstandes und des Gasdrucks wurde die Feldstärkeabhängigkeit von γ bestimmt. Sie erweist sich für Nickel und Eisen als sehr klein, Barium und Magnesium dagegen liefern bei kleinen Gasdrucken und kleinen Elektrodenabständen verhältnismäßig große γ -Werte, die mit wachsendem $p \cdot d$ rasch abnehmen und sich dann nur noch wenig ändern. Ferner zeigen Messungen von Zündspannungen an Zylinderelektroden mit dem Radienverhältnis 1:2 in Argon, Wasserstoff und Luft nur einen geringen Einfluß der Stromrichtung, was eine größere Feldstärkeabhängigkeit von γ ausschließt. Die von Schade unter der Annahme einer Stromdichtebegünstigung der Entladung durch quadratisch anwachsende zusätzliche Ionisierungsvorgänge im Gasraum abgeleitete Gleichung des gasverstärkten Photostromes wird durch Messungen bestätigt. Aus der Zündstromdichte und der Zündspannungserniedrigung durch Bestrahlung wird die Ionisierungszahl γ berechnet und in guter Übereinstimmung mit den aus Zündspannungsmessungen gewonnenen Werten gefunden.

Einleitung.

Der Mechanismus einer Glimmentladung in Edelgasen ist durch zwei Vorgänge bestimmt, nämlich durch die Ionisierung der Gasmoleküle durch Elektronenstöße und durch die Auslösung von Elektronen aus der Oberfläche der Kathode durch die auf sie auftreffenden positiven Ionen. Während über die Stoßionisation durch Elektronen, die durch die Townsendsche Ionisierungszahl α gemessen wird, wenigstens für einige Fälle von reinen Edelgasen sehr genaue quantitative Angaben vorliegen, ist dies für die Wirkung der positiven Ionen an der Kathode noch nicht der Fall. Diese Wirkung wird nach Townsend durch die Konstante γ charakterisiert, welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein auf die Kathode auftreffendes Ion ein Elektron ablöst. Die Messung dieser Konstanten ist schwierig, da sie in hohem Maße von dem Zustand der Gasbeladung der Metalloberfläche und von der Reinheit des Gases abhängt. Und doch ist in letzter Zeit die Frage nach ihrer genauen Größe und ihrer Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und anderen Parametern für die Theorie

*) D 83.

der Gasentladung immer dringlicher geworden. Die Erscheinungen der Townsend-Entladung, d. h. der Gasentladung bei so geringer Stromstärke, daß ein Übergang in die Glimmentladung noch nicht eintritt, und die damit zusammenhängende Zündspannungserniedrigung bei Bestrahlung der Kathode konnten von Rogowski [1] unter der Annahme einer starken Feldstärkenabhängigkeit von γ durch die Wirkung der Raumladung erklärt werden. Durch Messungen an Edelgasen hat Schade [2] gezeigt, daß diese Erscheinungen tatsächlich mit großer Genauigkeit die Gesetzmäßigkeiten befolgen, die sich aus Rogowskis Anschauungen ergeben. Aus der Neigung der Anfangscharakteristik des Townsend-Stromes konnte er die Feldstärkeabhängigkeit von γ berechnen und fand sie für Argon an Nickelelektroden von der Größe $2 \cdot 10^{-4}$ cm/Volt. Nach unseren theoretischen Vorstellungen über den Vorgang der Auslösung von Elektronen durch positive Ionen unter den bei diesen Versuchen vorliegenden Bedingungen läßt sich eine so große Abhängigkeit von der Feldstärke nicht erwarten. Es erschien daher wünschenswert, durch sorgfältige Messungen die Feldstärkeabhängigkeit von γ zu bestimmen und so zu entscheiden, ob sie wirklich die entscheidende Rolle im Mechanismus der Gasentladung spielen kann, die man ihr in den letzten Jahren zugeschrieben hat.

Aus den in der Literatur vorliegenden Messungen läßt sich über die Feldstärkenabhängigkeit von γ bei den geringen Ionengeschwindigkeiten der Townsend-Entladung nichts Sicheres entnehmen. Wohl ist die Zahl der von Ionen an einer Metalloberfläche abgelösten Sekundärelektronen schon öfter bestimmt worden [3–7]. Aber die dabei angewandten Ionengeschwindigkeiten sind meist viel größer als sie in einer Townsend-Entladung bei einigen Torr Gasdruck möglich sind. Diese Messungen zeigen, obwohl die Zahlenwerte oft weit voneinander abweichen, übereinstimmend einen Anstieg des Elektronenstromes mit wachsender Ionengeschwindigkeit, der aber bei kleinen Geschwindigkeiten sehr gering ist [7]. Vor allem an sorgfältig entgasten Oberflächen findet Oliphant [3] im Bereich von 200 bis 700 Volt Beschleunigungsspannung keine merkliche Änderung von γ und Penning [4] kann seine Messungen sogar bis 15 Volt herab fortsetzen, ohne einen deutlichen Abfall des Elektronenstromes festzustellen. Bei den geringen Ionengeschwindigkeiten der Townsend-Entladung versagt allerdings diese direkte Methode.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Ionisierungszahl unter den in der Gasentladung vorliegenden Verhältnissen gibt die Townsendsche Zündbedingung

$$\gamma (e^{\alpha d} - 1) = 1. \quad (1)$$

Ist der Zusammenhang der Ionisierungszahl α mit der Feldstärke E und dem Gasdruck p genau genug bekannt, so kann man mit Hilfe dieser Gleichung γ aus dem Wert der Zündspannung berechnen. Für Argon ist die Größe α/p in Abhängigkeit von E/p von Kruithof und Penning [8] mit so großer Genauigkeit gemessen worden, daß diese Berechnung möglich ist. Über die Ergebnisse dieser Methode berichtet der erste Teil dieser Arbeit. Die Feststellung einer Feldstärkeabhängigkeit von γ ist auch möglich, wenn der Zusammenhang zwischen α/p und E/p nicht mit solcher Genauigkeit bekannt ist, daß die γ -Werte selbst mit der nötigen Sicherheit berechnet werden können. Aus Messungen der Zündspannung im inhomogenen Feld coaxialer Zylinderelektroden in beiden Stromrichtungen kann man nämlich Schlüsse auf die Größe von $d\gamma/dE$ ziehen. Schließlich bietet die Zündspannungserniedrigung einer Glimmentladung durch Bestrahlung einen Weg zur Bestimmung von γ . Die Gleichungen dazu sind von Schade [9] angegeben worden. Zahlenmäßige Ergebnisse solcher Versuche finden sich im letzten Abschnitt dieser Arbeit.

1. Bestimmung der Ionisierungszahl γ aus Zündspannungsmessungen in Argon im homogenen Feld.

1. Zur Berechnung von γ aus Gleichung (1) wurde bei verschiedenen Drucken p (Torr) und Elektrodenabständen d (cm) die Zündspannung in Argon gemessen. Dazu wurden mehrere Rohre mit Nickelelektroden von 5 cm Durchmesser verwendet, deren Rand stark abgerundet war (Krümmungsradius 5 mm) und deren Abstand durch magnetische Drehung eines Eisenankers auf 0,01 mm genau eingestellt werden konnte (siehe Fig. 7). Da Abstände unter 1 mm nicht in Betracht kommen, ist der Fehler der Maßzahl von d stets kleiner als 1 %.

Der Gasdruck wurde mit einem Manometer nach MacLeod gemessen, das vor der Kühlfalle angeschlossen war. Die Meßgenauigkeit, die man damit erreichen kann, ist in gewissen Druckbereichen kaum 1 %. So kann man die geringen Druckänderungen, die durch das Absinken des Spiegels der flüssigen Luft verursacht werden, am Quecksilberstand oft noch nicht erkennen, während die Zündspannung bereits um ganze Volt dadurch geändert wird.

Als Zündspannung U_0 kann nicht die im Augenblick der Zündung der Townsend-Entladung gemessene Spannung gelten. Sie ist wegen des großen Zündverzuges bei kleiner Überspannung immer zu hoch, auch wenn man die angelegte Spannung nur sehr langsam steigert. Die wahre Zündspannung U_0 ist der Grenzwert der Brennspannung U , wenn die Stromstärke

gegen 0 geht. Die im folgenden angegebenen Spannungswerte sind Brennspannungen bei 10^{-8} Amp. Durch Aufnahme der Anfangscharakteristik läßt sich zwar der Grenzwert durch Extrapolation genau ermitteln, doch ist die Abweichung von der Brennspannung bei 10^{-8} Amp. weniger als $\frac{1}{10}$ Volt und braucht nicht berücksichtigt zu werden. Die Grenze der Meßgenauigkeit liegt nicht in der Bestimmung der Zündspannung an sich, sondern in der Zuordnung zum Gasdruck. Zur Messung von U_0 kommt man auf ausreichende Genauigkeit, wenn man die Townsend-Entladung durch einen großen Widerstand stabilisiert und die Gesamtspannung am Rohr und Widerstand mit einem genauen elektromagnetischen Voltmeter mißt. Bei einem Stabilisierungswiderstand von 10 Meg-Ohm ist der Spannungsverlust bei 10^{-8} Amp. nur 0,1 Volt und wird durch den Spannungsabfall am Rohr infolge der fallenden Charakteristik zum Teil ausgeglichen.

Voraussetzung für die Bestimmung von γ durch Zündspannungsmessungen ist die Reinheit des Gases. Bei Helium und Neon ist die Zündspannung so stark von Fremdgaszusätzen abhängig, daß diese Bedingung nur sehr schwer erfüllt werden kann. Bei Argon liegen die Verhältnisse günstiger, da es wegen seiner niederen Anregungsspannung gegen Fremdgase weniger empfindlich ist. Die ganze Apparatur, die keine Kittstellen enthält und mit Apiezonfett gedichtete Hähne hat, wurde einige Tage auf möglichst gutem Vakuum gehalten. Das Rohr wurde mehrere Stunden bei 500° ausgeheizt, seine Metallteile vor dem Einbau und nach dem Ausheizen mehrmals mit Hochfrequenz ausgeglüht. Zwischen Kühlfalle und Rohr befand sich kein Hahn oder Schliff, so daß Fettdämpfe nicht eindringen konnten. Die erste Füllung der Röhre mit dem von der Firma Griesogen gelieferten spektralreinen Argon wurde als Spülung verwendet. Es erwies sich als vorteilhaft, im ganzen Röhrensystem mit einem Hochfrequenzgerät eine Gasentladung anzuregen. Dadurch werden Gasreste, die an den Glaswänden haften, befreit und können mit dem Spülgas abgepumpt werden. In der so gereinigten Apparatur lieferten die nun folgenden Argonfüllungen stets die gleiche Zündspannung.

Um aber ganz sicher zu gehen, wurden an das Meßrohr Gasreinigungsrohre angesetzt. Einmal wurde der Einfluß einer starken Entladung zwischen Magnesiumelektroden auf die Zündspannung untersucht, dann wurde auf einer großen Fläche Barium durch Verdampfung niedergeschlagen. Beide Reinigungsverfahren brachten die Zündspannung, wenn sie durch absichtliche Verunreinigung des Gases mit Wasserstoff oder Luft herabgesetzt war, wieder auf den ursprünglichen Wert, beeinflussten aber die Zündspannung des reinen Argons in keiner Weise.

Die Ergebnisse der Zündspannungsmessungen für kleine $p \cdot d$ -Werte sind in einer kleinen Auswahl in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie enthält Drucke von 2,8 bis 15 Torr und Feldstärken zwischen 200 und 4000 Volt/cm.

$p_0 = 2,8$ Torr	Gasdruck	Elektrodenabstand (cm) .	1,6	1,0	0,8	0,5
		Feldstärke (V/cm) . . .	187	234	275	404
		Ionisierungszahl γ . . .	0,0124	0,0136	0,0131	0,0128
$p_0 = 4,8$ Torr	Gasdruck	Elektrodenabstand (cm) .	1,6	1,0	0,8	0,5
		Feldstärke (V/cm) . . .	233	280	323	446
		Ionisierungszahl γ . . .	0,0137	0,0136	0,0137	0,0137
$p_0 = 8,1$ Torr	Gasdruck	Elektrodenabstand (cm) .	1,0	0,8	0,6	0,4
		Feldstärke (V/cm) . . .	357	402	476	620
		Ionisierungszahl γ . . .	0,0136	0,0131	0,0122	0,0124
$p_0 = 14,9$ Torr	Gasdruck	Elektrodenabstand (cm) .	0,2	0,15	0,1	0,05
		Feldstärke (V/cm) . . .	1182	1460	2050	4000
		Ionisierungszahl γ . . .	0,0137	0,0132	0,0123	0,0131

Fig. 1 enthält die γ -Werte von fünf Meßreihen, soweit sie zu Feldstärken unter 2500 Volt/cm gehören. Die punktierte Linie, deren Neigung

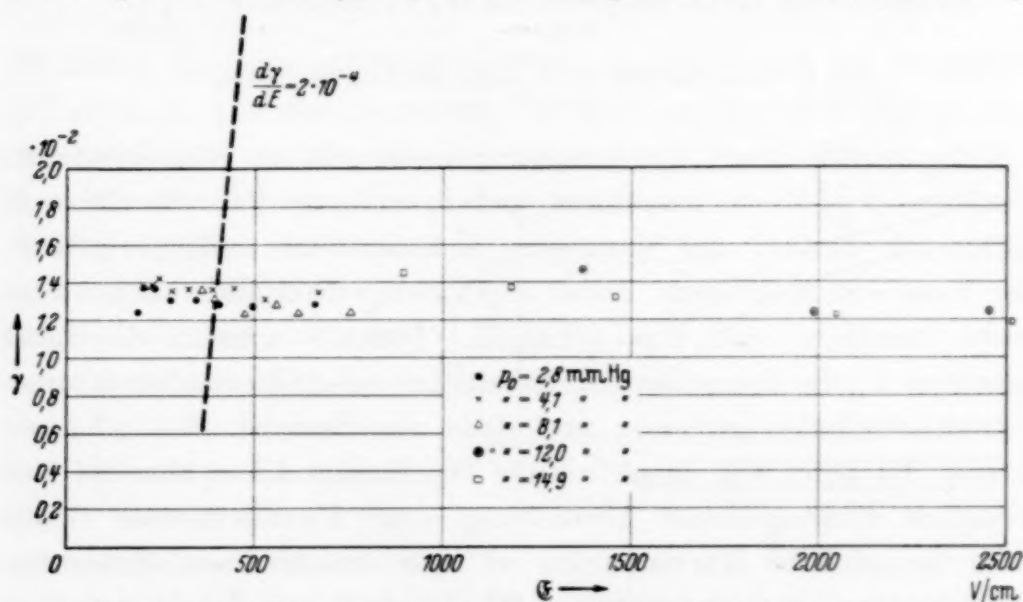


Fig. 1. Ionisierungszahl γ in Argon an Nickelelektroden für kleine $p \cdot d$ -Werte.

dem Wert $d\gamma/dE = 2 \cdot 10^{-4}$ cm/Volt entspricht, zeigt klar, daß eine Feldstärkeabhängigkeit dieser Größenordnung der Lage der Meßpunkte nach nicht in Frage kommen kann. Besonders deutlich zeigt sich dies auch, wenn man versucht, mit Hilfe einer angenommenen Feldstärkeabhängigkeit von γ aus der bei einer bestimmten Elektrodenstellung gemessenen Zündspannung, deren Wert für einen anderen Abstand zu bestimmen.

Berechnet man z. B. aus der bei $p_0 = 10$ Torr und $d = 0,5$ cm gemessenen Zündspannung von 286 Volt deren Betrag bei $d = 0,2$ cm und bei gleichem Gasdruck, so ergibt sich unter der Voraussetzung, daß $d\gamma/dE = 2 \cdot 10^{-4}$ cm pro Volt sein soll, eine Zündspannung von weniger als 165 Volt. Unter der Voraussetzung $\gamma = \text{const}$ dagegen ergibt die entsprechende Rechnung 213 Volt in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 214 Volt.

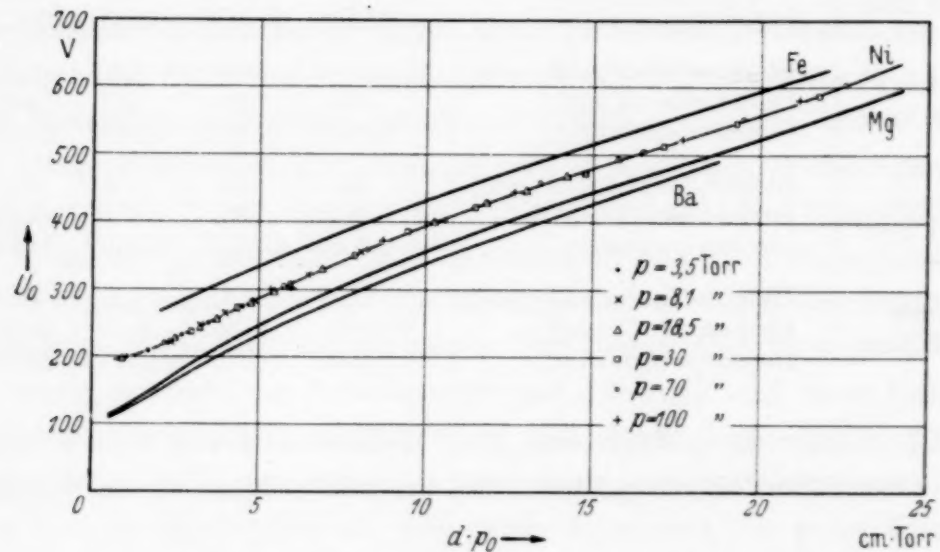


Fig. 2. Zündspannung U_0 in Argon als Funktion von $p_0 \cdot d$.

2. Es wurden auch Zündspannungsmessungen an Nickelelektroden für größere $p \cdot d$ -Werte ausgeführt und in anderen Versuchsreihen die Kathode mit Barium und Magnesium bedampft, um auch die γ -Werte dieser Metalle zu bestimmen. Dabei ergab sich γ nicht mehr als konstant, sondern merklich von E/p abhängig. Deshalb wurden die Zündspannungen U_0 der drei genannten Metalle bei verschiedenen Drucken und Elektrodenabständen gemessen und dann als Funktion von $p \cdot d$ aufgetragen. Es ergab sich dabei, wie die Fig. 2 zeigt, keine über die Meßgenauigkeit hinausgehende Abweichung vom Paschenschen Gesetz, obwohl benachbarte Kurvenpunkte zu sehr verschiedenen Gasdrucken und Elektrodenabständen gehören. Die Zündspannungskurve von Eisen ist einer Arbeit von Penning[16] entnommen. Die Kurven laufen im wesentlichen parallel, die γ -Werte der verschiedenen Stoffe behalten also auch bei höheren Drucken ihre Verschiedenheit bei. Ferner wurden zur Prüfung der genauen Gültigkeit des Paschenschen Gesetzes auch die Zündspannungen an Nickelelektroden in Wasserstoff und Luft gemessen. Fig. 3 zeigt, mit welcher großer Genauigkeit U_0 nur vom Produkt $p \cdot d$ abhängt. Daraus folgt, daß auch in diesen Gasen γ Funktion von E/p ist.

Zu jedem Punkt dieser Kurven kann man nun $U_0/p \cdot d = E/p$ und daraus α/p bzw. $\alpha \cdot d$ wenigstens für Argon genau genug bestimmen. Dann liefert

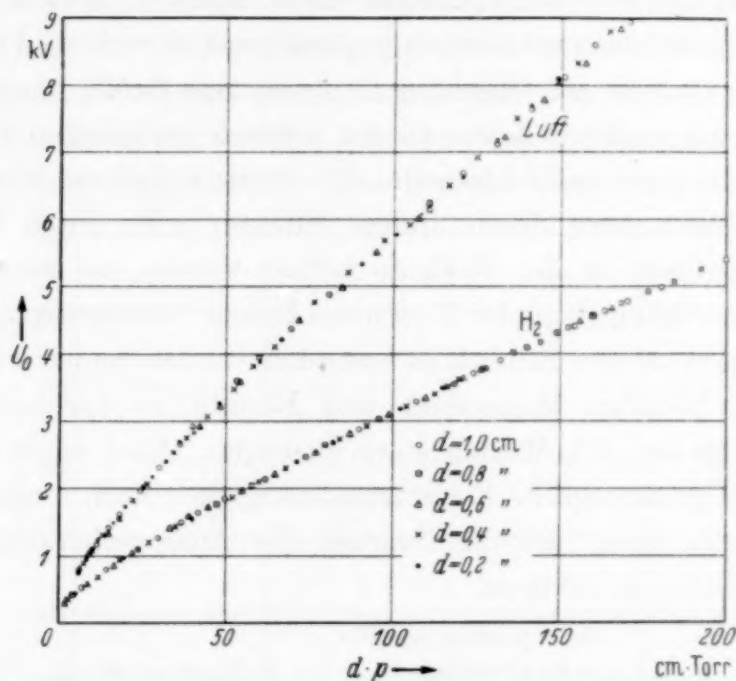


Fig. 3. Zündspannung U_0 in Wasserstoff und Luft an Nickelelektroden.

Gleichung (1) den zugehörigen γ -Wert. In Fig. 4 sind die so gefundenen γ -Kurven der vier obengenannten Metalle in Argon als Funktionen von E/p aufgezeichnet. Dabei ent-

sprechen den kleinen E/p -Werten große Gasdrücke und große Elektrodenabstände, während die mittleren und großen E/p -Werte aus den Zündspannungen bei kleinem $p \cdot d$ berechnet sind. Es zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen Nickel und Eisen einerseits, Magnesium und Barium andererseits. Für die beiden erstgenannten Metalle ist γ für E/p größer als 50 Volt/cm · Torr konstant. Für kleinere E/p -Werte wächst γ mit abnehmendem E/p . An der steilsten Stelle ergibt sich aus der Neigung der Kurve $d\gamma/d(E/p) = -7 \cdot 10^{-4}$. Die Abhängigkeit von der Feldstärke selbst ist aber erst durch Angabe des Gasdruckes p bestimmt, der bei Elektrodenabständen der Größenordnung cm in diesem

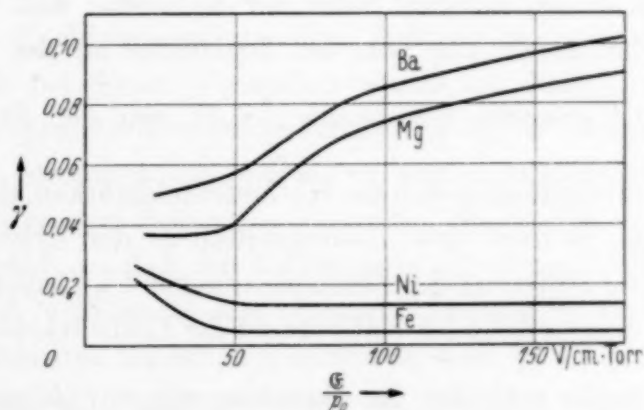


Fig. 4. Ionisierungszahl γ in Argon als Funktion von E/p_0 an Kathoden verschiedenen Materials.

Kurventeil schon von der Größe 100 Torr ist. Es ergibt sich also $d\gamma/d\mathcal{E} = -7 \cdot 10^{-6} \text{ cm/Volt}$, die Feldstärkeabhängigkeit ist also auch hier absolut sehr klein und hat überdies negatives Vorzeichen. Sie kann also auf den Entladungsmechanismus niemals begünstigend einwirken. Ferner muß man bedenken, daß die aus Gleichung (1) berechnete Größe γ nur dann die Zahl der von den positiven Ionen an der Kathode ausgelösten Elektronen angibt, wenn die gesamte Elektronennachlieferung auf diesen Mechanismus zurückgeht. Wenn aber durch andere Effekte, z. B. durch Photonen, ebenfalls Elektronen an der Kathode befreit werden, so kann dadurch eine Feldstärkeabhängigkeit der Townsendschen Ionisierungszahl γ vorgetauscht werden. Dieser Einfluß ist besonders bei den beiden stark photoempfindlichen Metallen Magnesium und Barium zu vermuten, deren γ -Kurven bei großen E/p -Werten stark ansteigen. Aber selbst bei diesen Kurven ist die größtmögliche Feldstärkeabhängigkeit noch immer um eine Zehnerpotenz zu klein, um die Neigung der Anfangscharakteristik des Townsend-Stromes zu erklären.

II. Zündspannungsmessungen an Zylinderelektroden.

Eine andere Möglichkeit, über die Feldstärkeabhängigkeit der Ionisierungszahl γ zu entscheiden, ist die Messung der Zündspannung im inhomogenen Feld koaxialer Zylinderelektroden in beiden Stromrichtungen. Während nämlich unter der Annahme, daß die ionisierende Wirkung der Elektronen nur von der Feldstärke an der betreffenden Stelle abhängt,

die gesamte Ionisierung $\int_{r_1}^{r_2} \alpha dr$ von der Stromrichtung unabhängig ist,

unterscheiden sich die Kathodenfeldstärken, durch die die Größe γ bestimmt ist, je nach dem Radienverhältnis der Zylinderelektroden sehr erheblich. Die Differenz der Zündspannungen U_2 (äußerer Zylinder Kathode) und U_1 (innerer Zylinder Kathode) ist der Feldstärkeabhängigkeit von γ proportional.

Macht man für die Funktion $\alpha/p = f(E/p)$ den Ansatz $\alpha/p = a + b \frac{\mathcal{E}}{p}$, was man bei nicht zu ungünstigem Radienverhältnis (z. B. 1:2) mit guter Näherung tun kann, so folgt für die Feldstärkeabhängigkeit von γ aus der Zündbedingung $\gamma \cdot (e^{\int \alpha dr} - 1) = 1$ und den Gleichungen des Zylinderfeldes die Näherungsformel:

$$\frac{d\gamma}{d\mathcal{E}} = \frac{\gamma_1 \cdot b (U_2 - U_1) (\ln r_2 - \ln r_1)}{U \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)},$$

wobei U den Mittelwert der nur wenig verschiedenen Spannungen U_1 und U_2 bedeutet.

Bei den Messungen mit Argon wurden Zylinder von 1 bzw. 2 cm Radius verwendet, die zur Sicherstellung gleicher Oberflächenbeschaffenheit aus dem gleichen Nickelblech geschnitten waren und sich dieselbe Seite zukehrten. Der Rand des äußeren Zylinders war zur Vermeidung von Randstörungen rund aufgebörtelt. Der innere, wesentlich längere Zylinder

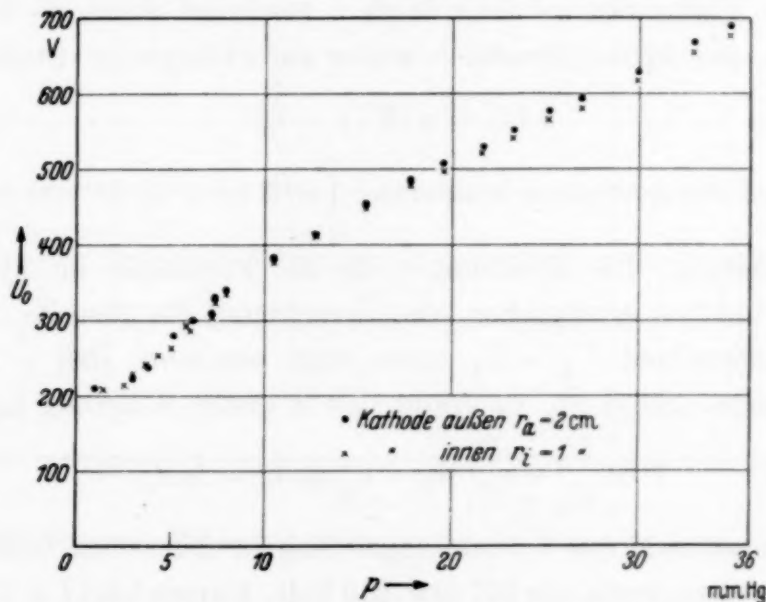


Fig. 5. Die Zündspannung an coaxialen Zylinderelektroden in Argon.

konnte zum Ausglühen mit Hochfrequenz aus dem äußeren magnetisch herausgezogen werden. Auch bei diesen Versuchen wurde an Stelle der Zündspannung die Brennspannung der Townsend-Entladung bei 10^{-8} Amp. gemessen. Beim Wechsel der Stromrichtung war sie im ersten Augenblick etwas höher, als sie sich nach einigen Sekunden einstellte. Sie war kaum auf einzelne Volt reproduzierbar, so daß die Differenzen um einige Volt unsicher sind. In Fig. 5 sind Mittelwerte aus mehreren Messungen eingetragen. Ein Einfluß der Polarität ist sicher vorhanden, aber er ist nur klein und nimmt mit wachsendem Druck nur wenig zu. Aus der obigen Formel für die Feldstärkeabhängigkeit folgt z. B. für den Gasdruck 1,5 Torr, bei dem die Zündspannung 208 Volt betrug, während der Unterschied beim Polwechsel nur etwa 3 Volt ausmachte:

$$\frac{d\gamma}{dE} = 6,8 \cdot 10^{-6}.$$

Bei höheren Gasdrücken ist zwar der Zündspannungsunterschied, der sich bei Änderung der Stromrichtung zeigt, etwas größer. Aber auch die Spannung selbst wird entsprechend höher, so daß die Feldstärkeabhängig-

keit von γ die gleiche Größenordnung behält. Sie ist um mehr als eine Zehnerpotenz zu klein, um das Fallen der Anfangscharakteristik zu erklären. Außerdem aber stellt dies eine obere Grenze dar, denn bei der Rechnung ist noch ein Umstand nicht berücksichtigt worden, der auch bei konstantem γ schon eine Verschiedenheit der Zündspannungen in beiden Richtungen verursacht [10], [11]. Im inhomogenen Felde ist nämlich, wie schon von Compton und Morse [12] betont wurde, die ionisierende Wirkung der Elektronen an einer Stelle x bestimmt durch die Feldstärke an einer um eine kleine Strecke l weiter zurückliegenden Stelle $(x - l)$. Also ist

$$\alpha(x) = \alpha[\mathfrak{E}(x - l)].$$

Dadurch wird die gesamte α -Ionisierung $\int_{r_1}^{r_2} \alpha[\mathfrak{E}(x \pm l)] dr$ von der Stromrichtung abhängig. Die Gleichungen für die Feldstärke im Zylinderfeld und die α -Funktion ermöglichen eine Berechnung der Strecke l aus dem Spannungsunterschied $U_2 - U_1$, wenn man annimmt, daß γ in beiden Stromrichtungen gleich ist. Es ergibt sich in erster Näherung die Formel:

$$l = \frac{U_2 - U_1}{U_2 + U_1} (r_2 - r_1) (\ln r_2 - \ln r_1).$$

Bei einem Gasdruck von 1,5 mm ergab sich in dem oben beschriebenen Rohr eine Zündspannung von 207 bzw. 210 Volt. Daraus folgt $l = 5 \cdot 10^{-3}$ cm. Die freie Weglänge der Elektronen in Argon ist bei diesem Gasdruck von der Größenordnung 10^{-2} cm, also etwa doppelt so groß. Es genügt demnach die Änderung der α -Ionisierung durch die Inhomogenität des Feldes, wenigstens bei kleinen Gasdrucken, zur Erklärung des gemessenen Zündspannungsunterschiedes.

Messung der Zündspannung an Zylinderelektroden in Wasserstoff und Luft. Der Unterschied der Zündspannung an Zylinderelektroden bei Polwechsel gibt auch dann ein Maß für die Feldstärkeabhängigkeit von γ , wenn man über die Elektronenionisierung keine genauen Zahlenangaben machen kann. In die Berechnung von $d\gamma/dE$ geht nur die Größe $b = d\alpha/dE$ ein, die auch bei weniger genauen Absolutwerten von α als Neigung der α -Kurve gut abgeschätzt werden kann. Deshalb wurden auch in Luft und Wasserstoff Durchschlagsspannungen im Zylinderfeld bis zu hohen Drucken gemessen. Dabei wurde ein Rohr mit Zylindern von 5,15 mm und 10,0 mm Radius benutzt. Fig. 6 zeigt die Zündspannungskurven bis 250 Torr. Ein größerer Druckbereich läßt sich schwer zeichnerisch darstellen, da bei noch kleinerem Spannungsmaßstab der Einfluß der Polarität nicht mehr erkennbar ist. In Luft konnte er bis 500 Torr gemessen werden

(11100 Volt gegen 11000 Volt). Bei Wasserstoff wurden die Durchbruchspannungen bis 740 Torr gemessen, doch reichte die sichere Feststellung eines Unterschiedes beim Polwechsel nur bis 480 Torr ($U_1 = 5930$ Volt, $U_2 = 5950$ Volt). Von etwa 50 Torr an bleibt der Unterschied ziemlich

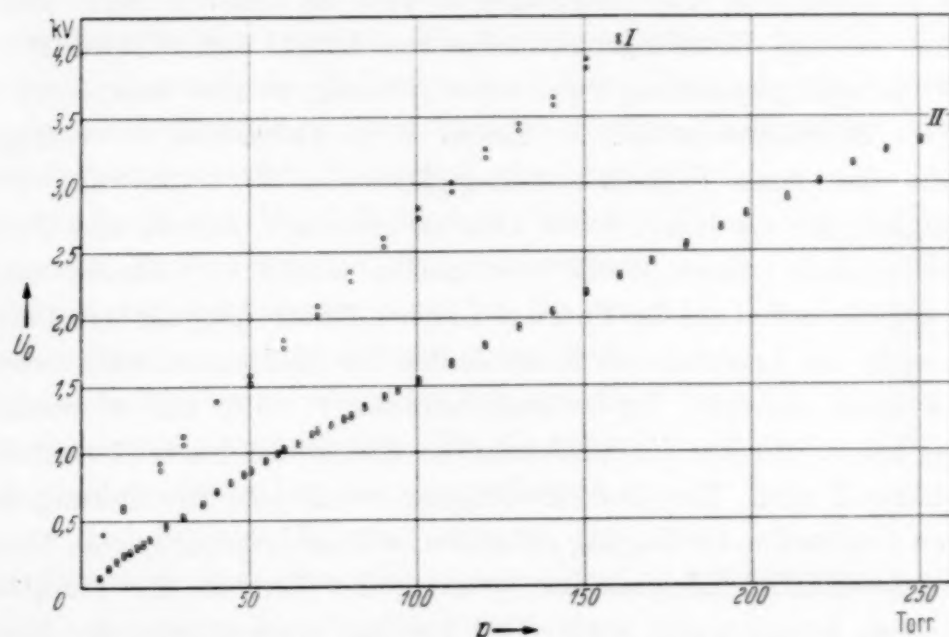


Fig. 6. Die Zündspannung an coaxialen Zylinderelektroden in Luft (I) und Wasserstoff (II).

konstant, bei Luft rund 70 Volt, bei Wasserstoff etwa 20 Volt. Der Unterschied der Feldstärke an den beiden Elektroden wird aber mit wachsendem Gasdruck sehr groß, so daß die Feldstärkeabhängigkeit von γ sehr klein sein muß. Bei 6000 Volt Durchschlagsspannung ergibt sich z. B. ein Feldstärkeunterschied von mehr als 8000 Volt/cm. Dieser führt in Wasserstoff höchstens einen Unterschied von 20 Volt in der Durchschlagsspannung herbei. Aus der α/p -Kurve für Wasserstoff [13] ergibt sich zu den in Betracht kommenden E/p -Werten von 18 Volt/cm · Torr bzw. 36 Volt/cm · Torr die

Tangentenrichtung: $\frac{d\alpha/p}{dE/p} = 0,049$ bzw. 0,0124. Rechnen wir mit dem ungünstigsten Fall, so ist:

$$\frac{d\gamma}{dE} < \gamma \cdot 3 \cdot 10^{-5}.$$

Für Luft ergibt eine entsprechende Rechnung mit den oben für 500 Torr angegebenen Werten unter Verwendung der α/p -Kurve von Masch [15] als obere Grenze für die Feldstärkeabhängigkeit von γ :

$$\frac{d\gamma}{dE} < \gamma \cdot 6 \cdot 10^{-5}.$$

Wenn nun aber aus der Durchschlagsspannung nach Gleichung (1) die Ionisierungszahl γ berechnet wird, so ergibt sich ein Wert, der beim Übergang zu hohen Drucken um Zehnerpotenzen abnimmt, während E/p nur noch langsam kleiner wird. In dem oben angeführten Beispiel für Luft sind die E/p -Werte an den Elektroden 65 bzw. 33 Volt/cm · Torr. Dazu findet man aus den Gasentladungstabellen von Knoll und Ollendorf [7] die aus Durchschlagsspannung berechneten γ -Werte: $1 \cdot 10^{-12}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4}$. Da der Feldstärkeunterschied in diesem Falle 15700 Volt/cm beträgt, entspräche dies einer Feldstärkeabhängigkeit von $6 \cdot 10^3$ cm/Volt. Die Ungenauigkeit der α/p -Kurve kann nicht so groß sein, daß sie eine Feldstärkeabhängigkeit dieser Größe vortäuschen könnte. Vielmehr folgt hieraus, daß die formal aus der Townsendschen Zündbedingung berechnete Größe γ nicht den tatsächlichen Koeffizienten der Elektronennachlieferung an der Kathode darstellt. Es ist auch bekannt [17–19], daß in unedlen Gasen bei hohen Drucken die Auslösung von Elektronen durch Photoeffekt sehr bedeutend wird. Ihre Berücksichtigung würde eine Erweiterung der Townsendschen Zündbedingung erfordern, wie sie neuerdings von Penning [20] bereits für Edelgase zur Deutung des Verlaufs der Funktion $\alpha/p = f(E/p)$ herangezogen wird. Daß für den Mechanismus der Elektronenauslösung durch Photonen die Kathodenfeldstärke belanglos ist, ist selbstverständlich. Für den möglicherweise durch Ionenstoß verursachten Bestandteil der Elektronennachlieferung schließt aber die Kleinheit des Polaritätseffektes an Zylinderelektroden eine für den Entladungsmechanismus wesentliche Feldstärkeabhängigkeit aus.

III. Die Bestimmung von γ aus der Zündspannungserniedrigung durch Bestrahlung.

Die Ionisierungszahl γ läßt sich noch auf eine zweite Art bestimmen, wie von Schade [9] in seiner letzten Arbeit angegeben wurde. Dort ist aus dem Zusammenhang zwischen der Zündspannungserniedrigung durch Bestrahlung ΔU_z , der Zündstromdichte i_z und der Fremdstromdichte i_0 für γ die Beziehung abgeleitet:

$$\gamma = \frac{2}{b K_2 K_3}.$$

Dabei bedeuten K_2 und K_3 durch den Versuch bestimmte Konstanten

$$K_2 = \frac{U_0 - U_z}{\sqrt{i_0}}; \quad K_3 = \frac{i_z}{\sqrt{i_0}},$$

also ist

$$\gamma = \frac{2 i_0}{b i_z \Delta U_z}. \quad (2)$$

Aus dem Ausdruck für γ heben sich die Entladungsquerschnitte heraus, so daß die unmittelbar gemessenen Stromstärken an Stelle der Stromdichten eingesetzt werden können.

Das Rohr, mit dem die Messungen ausgeführt wurden, ist in Fig. 7 schematisch gezeigt. Die untere Elektrode A ist mit einer Öffnung von 2 cm Durchmesser versehen, die mit engmaschigem Nickeldrahtnetz bespannt ist, so daß das Feld homogen bleibt. Durch das Netz gelangt das Licht einer hochbelastbaren Niedervoltlampe durch einen Kondensor parallel gerichtet auf die Kathode K , die durch Drehen der Mutter M mit Hilfe eines Elektromagneten im Vakuum auf den gewünschten Abstand eingestellt werden kann. Um bei der großen Reinheit der Metallflächen ein Festfressen der Mutter zu vermeiden, müssen die Gewinde viel Spielraum haben. Die als Anker ausgebildete Mutter hat nur wenige Gewindengänge und in ihrer Bohrung seitliche Einschnitte nach Art eines Gewindeschneiders, so daß abgerissene Metallspäne einen Ausweg finden. In dem seitlichen Ansatzrohr R ist der magnetisch verschiebbare Bariumverdampfer untergebracht. Er besteht aus einem Nickelröhrchen, in das ein Stück Kupferdraht mit Bariumseele eingesetzt werden kann. Dies wird von einer Spirale aus Wolframdraht, die

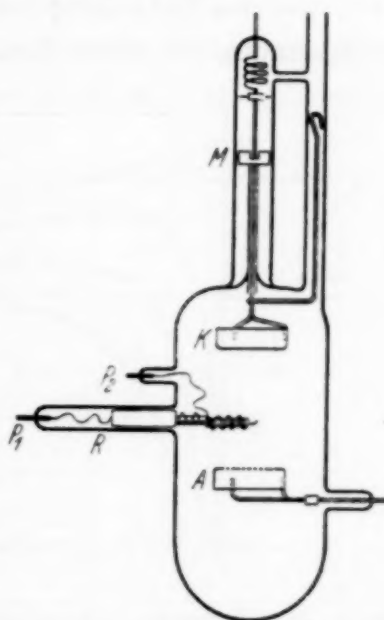


Fig. 7. Rohr zur Messung der Zündspannungserniedrigung durch Bestrahlung.

durch ein Quarzrohr isoliert ist, zur Verdampfung des Bariums auf Rotglut erhitzt. Am vorderen Ende ist das Nickelrohr aufgeschlitzt und zu einem kleinen Reflektor auseinandergebogen, der verhindert, daß der Bariumdampf die unteren Teile des Rohres verspiegelt. Die Stromzuführungen der Heizspirale P_1 und P_2 können leicht abgesprengt und der ganze Verdampfungsapparat zu einer neuen Beschickung mit Barium herausgenommen werden.

Zunächst wurde die Übereinstimmung der von Schade [9] angegebenen Gleichung des gasverstärkten Photostromes

$$U = U_0 - \frac{i_0}{b(\gamma i + i_0)} - \frac{c}{b} i$$

mit der Charakteristik des beschriebenen Rohres geprüft. Fig. 8 zeigt das Ergebnis für drei verschiedene Einstrahlungsstärken. Die ausgezogenen Kurven sind nach obiger Gleichung berechnet, wobei der aus der Zünd-

bedingung abgeleitete γ -Wert benutzt und i_0 so bestimmt wurde, daß die Kurven durch einen (in der Figur hervorgehobenen) Meßpunkt gehen. Gemessen wurde jeweils bei fester Stromstärke die Änderung der Brennspannung beim Abblenden der Beleuchtung, also der Abstand des gesuchten Kurvenpunktes von dem senkrecht über ihm liegenden Punkt der geradlinigen Anfangscharakteristik ohne Bestrahlung. Diese Differenz wurde mit einem elektrostatischen Voltmeter auf $1/10$ Volt genau bestimmt und erwies sich als unabhängig von den langsamen Brennspannungsänderungen der Townsend-Entladung bei langer Brenndauer, die eine Absolutmessung der Spannung auf solche Genauigkeit unmöglich machen. Die so erhaltenen

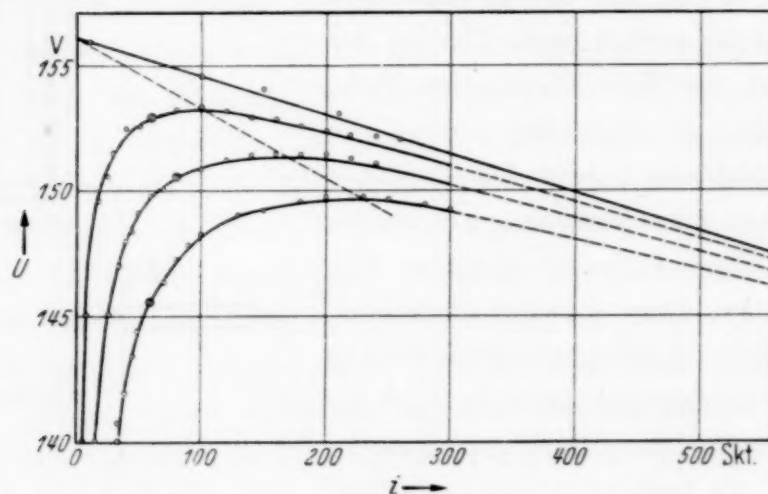


Fig. 8. Charakteristiken gasverstärkter Photoströme bei verschiedenen Einstrahlungsstärken.

Werte stimmen, wie die Fig. 8 zeigt, überraschend gut mit den berechneten überein. Erst nach Überschreiten des Maximums beginnt die Entladung in die kontrahierte Form umzuschlagen, was sich durch Abweichungen der Meßpunkte von den berechneten Kurven bemerkbar macht. Die Höchstwerte selbst liegen in Übereinstimmung mit der Theorie auf einer geraden Linie (punktiert eingezeichnet), Stromstärke und Zündspannungsniedrigung sind also einander proportional.

Zur Berechnung von γ aus Gleichung (2) ist es nicht notwendig, die Charakteristik des Photostromes zu zeichnen. Die Zündspannungsniedrigung ΔU_z und die Zündstromstärke i_z findet man unmittelbar, indem man bei bestrahltem Rohr die Stromstärke langsam steigert, bis der Höchstwert der Brennspannung (U_z) erreicht ist, und dann den Spannungsanstieg beobachtet, der sich beim Abblenden der Bestrahlung und beim Herabsetzen der Stromstärke auf 10^{-8} Amp. einstellt. Die dem Höchstwert zugeordnete Stromstärke läßt sich bei der schwachen Krümmung der Charakteristik an dieser Stelle nicht sehr genau angeben. Durch mehr-

faches Wiederholen der Einstellung und Mittelwertbildung wurde dieser Nachteil nach Möglichkeit ausgeglichen. Der unverstärkte Photostrom i_0 , der ebenfalls zur Berechnung von γ aus Gleichung (2) bekannt sein muß, kann nicht unmittelbar gemessen werden, da eine Sättigung, ehe die Gasverstärkung einsetzt, nicht eintritt. Man muß also i_0 aus dem gasverstärkten Strom i mit Hilfe der bekannten Gleichung

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$$

berechnen. Für kleine Spannungen kann man den Nenner 1 setzen und damit einen Näherungswert für γ berechnen. Genauere Werte für i_0 bekommt man aber bei größerer Verstärkung und Verwendung dieses Näherungswertes für γ . Die aus verschiedenen Verstärkungsgraden berechneten Zahlenwerte streuten meist nicht mehr als 2%. Damit sind die zur Berechnung von γ notwendigen Größen bekannt. Sie wurden bei jedem Gasdruck und Elektrodenabstand bei mehreren Bestrahlungsstärken bestimmt und, wie Fig. 9 zeigt, in ein doppelt logarithmisches Koordinatensystem Γ eingezeichnet. Die Punkte von ΔU_z und i_z liegen, dem Wurzelgesetz folgend, auf geraden Linien mit der Steigung $\frac{1}{2}$, ihr Produkt auf einer unter 45° geneigten Geraden. Der hierdurch

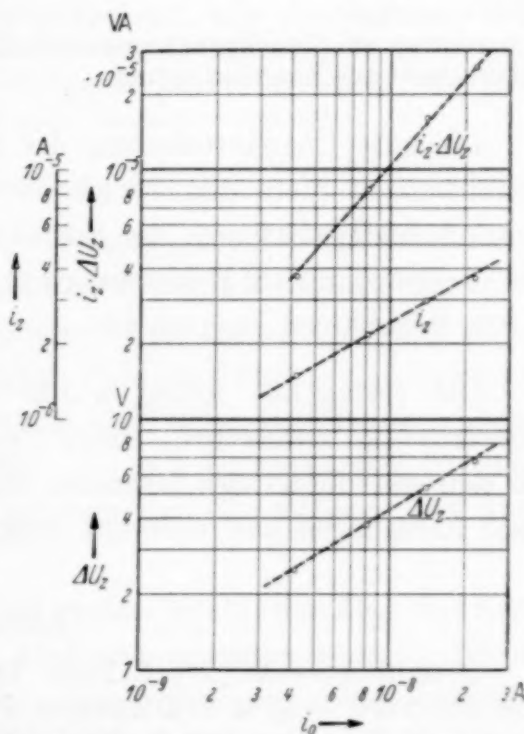


Fig. 9. Zündspannungserniedrigung ΔU_z , Zündstromstärke i_z und das Produkt $i_z \cdot \Delta U_z$ als Funktionen des Fremdstromes i_0 .

gelieferte graphische Mittelwert für den Ausdruck $i_0/i_z \cdot \Delta U_z$, der zur Berechnung von γ nur noch mit $2/b$ multipliziert werden muß, unterscheidet sich von dem arithmetischen Mittel der γ -Werte der einzelnen Messungen so wenig, daß es praktisch belanglos ist, welchen Wert man verwenden will. Für den in Fig. 9 dargestellten Fall sind die vier Einzelwerte für γ : 0,085, 0,079, 0,080, 0,078 mit dem Mittelwert 0,0805, während aus der Zeichnung $\gamma = 0,081$ abzulesen ist. Der aus der Zündspannung berechnete Wert ist $\gamma = 0,082$.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die erste Zeile gibt die $p_0 \cdot d$ -Werte an, die zweite enthält die nach der oben

beschriebenen Methode bestimmten, die dritte die aus der Zündbedingung berechneten γ -Werte für eine dicke Bariumschicht.

$p_0 \cdot d$ (cm · Torr)	0,61	1,28	2,55	4,52	5,0	9,7	14
γ aus Zündspannungserniedrigung	0,091	0,082	0,072	0,065	0,061	0,067	0,056
γ aus Zündbedingung	0,099	0,080	0,074	0,065	0,062	0,054	0,057

Eine andere Meßreihe an einer sehr dünn mit Barium bedampften Kathode, bei der die Zündspannung zwischen der des reinen Nickels und der dicker Bariumschichten lag, lieferte die von der Feldstärke ganz unabhängigen γ -Werte der folgenden Tabelle:

$p_0 \cdot d$ (cm · Torr)	1,1	2,2	3,26	5,7
γ berechnet aus Zündspannungserniedrigung	0,032	0,029	0,031	0,029
γ berechnet aus Zündbedingung	0,030	0,031	0,030	0,030

Die gute Übereinstimmung der γ -Werte, die nach zwei voneinander unabhängigen Methoden berechnet sind, bestätigen die Annahme der Stromdichtebegünstigung der Entladung durch quadratische Prozesse, die die Voraussetzung zur Berechnung von γ aus der Zündspannungserniedrigung durch Bestrahlung gewesen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Forschungslaboratorium II der Siemenswerke ausgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Hertz danke ich bestens für sein stets förderndes Interesse. Herrn Dr. Ing. R. Schade bin ich für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literatur.

- 1] W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 9, 1936. — 2] R. Schade, ebenda **105**, 595, 1937. — 3] M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) 1930, S. 373. — 4] F. M. Penning, Physica **8**, 17, 1928. — 5] T. I. Campan, ZS. f. Phys. **91**, 101, 1934. — 6] A. Güntherschulze u. F. Keller, ebenda **68**, 162, 1931. — 7] M. Knoll, F. Ollendorf u. R. Rompe, Gasentladungs-Tabellen. Berlin, Julius Springer, 1935. — 8] A. Kruithof, F. M. Penning, Physica **3**, 515, 1936. — 9] R. Schade, ZS. f. Phys. **108**, 353, 1938. — 10] W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **108**, 1, 1938. — 11] E. Uhlmann, Arch. f. Elektrotechn. **23**, 327, 1929. — 12] K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927. — 13] und 14] A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. 1. Berlin, Julius Springer, 1932. — 15] K. Masch, ZS. f. Phys. **79**, 672, 1932. — 16] M. F. Penning, C. C. J. Addink, Physica **1**, 1007, 1934. — 17] W. Christoph, Ann. d. Phys. **30**, 446, 1937. — 18] L. Loeb, Rev. of mod. Phys. **8**, 267, 1936. — 19] A. Wallraff u. E. Horst, Arch. f. Elektrotechn. **31**, 790, 1937. — 20] A. A. Kruithof u. F. M. Penning, Physica **5**, 203, 1938.

Die Abweichung der Kerne ${}^4\text{He}$ und ${}^{16}\text{O}$ vom Hartree-Modell.

Von **B. O. Grönblom** in Helsingfors, z. Z. in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1938.)

Es wird unter verschiedenen Annahmen über die Kernkräfte die Korrektur erster Näherung zur Hartree-Energie berechnet, der durch die Struktur des Kerns bedingt ist. Dadurch wird bei ${}^{16}\text{O}$ der theoretisch verständliche Anteil des Massendefektes von 26,5 auf 51,5% erhöht. Über die Arbeiten von Nakabayasi, Inglis und dem Verfasser hinausgehend, wird die Energie zweiter Ordnung nicht nur durch die ersten Glieder einer Reihenentwicklung für große Dichten beschrieben, sondern in geschlossener Form dargestellt, was eine Berichtigung der bisherigen Resultate erlaubt.

1. Einleitung.

Bekanntlich weicht das wirkliche Verhalten der Atomkerne von dem mit Hilfe der Hartree-Methode berechneten wesentlich ab, und dies um so mehr, je schwerer der betrachtete Kern ist. Dies hat offensichtlich seinen Grund darin, daß die Kerne in Wirklichkeit nicht die Struktur einer Protonen-Neutronen-Flüssigkeit haben, sondern daß die Teilchen eine Tendenz zeigen, sich zu Gruppen zusammenzuschließen, die sich untereinander zu einem symmetrischen Gebilde anordnen, das sich dem Tröpfchenmodell überlagert.

Da andererseits das Hartree-Modell gewisse qualitative Züge des Kernbaues annäherungsweise wiedergibt, wird man erwarten können, daß die erwähnte Strukturbildung mit Hilfe einer Störungsrechnung behandelt werden kann, wobei das reine Hartree-Verfahren als Ausgangspunkt benutzt wird. Die höheren Näherungen, die sich an dieses sukzessiv anschließen, werden dann anschaulich die Bildung immer höherer Konfigurationen bedeuten.

Die vorhandenen Rechnungen mit dem Hartree-Verfahren könnten in zwei Richtungen hin verbessert werden. Einmal stellt das mittlere Feld, unter dessen Einwirkung wir die Teilchen betrachten, sicherlich nur eine recht grobe Näherung dar. Eine Verbesserung des hierin liegenden Fehlers würde so erfolgen, daß man das durch die Dichteverteilung erster Näherung gebildete Potential als korrigiertes Ausgangspotential annimmt, und dieselbe Rechnung mit diesem Potential durchführt usw. Man würde so schrittweise Felder bekommen, die sich dem wirklichen mittleren Felde immer

mehr anschließen, wie es in den Hartreeschen Arbeiten über die Atomhüllen durchgeführt wird. Zweitens ist aber zu beachten, daß das wirkliche *momentane* (d. h. von der momentanen Lage *aller* Teilchen abhängige) Feld, das auf ein Teilchen wirkt, nicht immer durch seinen Mittelwert (gemittelt über die Bahnen der anderen Teilchen) ersetzt werden darf, auch wenn dieser Mittelwert noch so genau berechnet ist. Dieser Ersatz des wirklichen Feldes durch seinen Mittelwert verlangt nämlich, daß der mittlere Abstand der Teilchen klein ist gegenüber der Reichweite der zwischen den Teilchen wirkenden Kraft. Diese Bedingung ist, wie wir wissen, bei den Kernen nicht erfüllt.

Da die in der ersten Alternative erwähnte Verbesserung der Mehrkörpereigenschaft der Kerne keine Rechnung trägt, ist es nicht zu erwarten, daß eine Berechnung in diesem Sinne die bestehende Diskrepanz beheben würde, d. h. die Ausbildung der Konfigurationen näherungsweise beschreiben kann. Man wird also erwarten, daß die Schwankungen der Dichte um ihren Mittelwert für den Fehler der Hartree-Methode verantwortlich ist, und wird also versuchen, die Einwirkung dieser Abweichungen durch ein Störungsverfahren zu berechnen. Oder mit anderen Worten: Es soll die Störung des näherungsweise angenommenen Grundzustandes durch die angeregten Zustände berechnet werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung der Störungsenergie zweiter Ordnung bei zwei leichten Kernen, nämlich bei ${}^4\text{He}$ und ${}^{16}\text{O}$.

Obwohl dieses Thema bereits in vier Arbeiten behandelt worden ist¹⁾, dürfte eine nochmalige Behandlung des Problems nicht überflüssig sein, und dies aus dem folgenden Grunde. In den erwähnten Arbeiten wird die Störung nach Potenzen der reziproken Dichte entwickelt, d. h. es wird nur die Störung durch die niedrigsten Anregungsstufen berechnet. Dieses Verfahren scheint gerechtfertigt beim ${}^4\text{He}$, wo die Teilchen dicht beisammen liegen, und somit bereits die Eigenfunktionen, die den niedrigsten Anregungsstufen entsprechen, über das ganze Gebilde hinausreichen. Anders liegen die Verhältnisse beim ${}^{16}\text{O}$. Da hier die Dichte schon in erster Näherung viel geringer ist als beim ${}^4\text{He}$, kann man nicht erwarten, daß eine Reihenentwicklung, die nach Potenzen der reziproken Dichte fortschreitet, rasch konvergiert. Wie die hier vorgenommenen Rechnungen

¹⁾ D. R. Inglis, Phys. Rev. **51**, 231, 1937 (${}^4\text{He}$ und ${}^6\text{Li}$); W. J. Kroeger u. D. R. Inglis, Referat eines Vortrages in Washington, Phys. Rev. **51**, 1003, 1937 (${}^{16}\text{O}$); K. Nakabayasi, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. I, XXV, 5, 1141, 1937 (${}^4\text{He}$ und ${}^{16}\text{O}$); B. O. Grönblom, Naturwiss. **25**, 256, 1937; Acta Soc. Scient. Fenn. II, 9, 1937 (${}^4\text{He}$ und ${}^{16}\text{O}$).

zeigen, genügt es in der Tat zur vollständigen Beantwortung des Problems hier nicht, wenn man lediglich die Störung durch die niedrigsten angeregten Zustände betrachtet. In dieser Arbeit wird deshalb, im Gegensatz zu Inglis und Nakabayasi, ein geschlossener Ausdruck für die Störung aufgestellt. Die Arbeit enthält gleichzeitig die Richtigstellung einiger in meiner früheren Arbeit enthaltenen Rechenfehler.

2. Ansatz.

In der nullten Näherung werden alle Teilchen als am Schwerpunkt elastisch gebunden gedacht¹⁾. Das i -te Teilchen schwingt also unter der Einwirkung der Kraft

$$V_i^{(0)} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{M} r_i^2, \quad (1)$$

harmonisch um den Koordinatenanfangspunkt als Gleichgewichtslage. Die Eigenfunktionen nullter Näherung sind also gegeben durch den Ausdruck

$$\left. \begin{aligned} \psi_n(\mathbf{r}) &= \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z), \quad (n = n_x + n_y + n_z) \\ \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{H_n(\sqrt{\alpha} x)}{\sqrt{2^n \cdot n!}} e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

wobei $H_n(\sqrt{\alpha} x)$ das n -te Hermitesche Polynom bedeutet. Als Hamilton-Operator der Störung wird der Unterschied der wirklichen Kräfte zwischen den Teilchen gegenüber der fiktiven Kraft (1) angesetzt:

$$H' = - \sum_i^{\text{alle Teilchen}} V_i^{(0)} + \sum_{i < k}^{\text{alle Teilchen}} V_{ik} - S + e^2 \sum_{i < k}^{\text{alle Protonen}} \frac{1}{r_{ik}}.$$

V_{ik} bedeutet hier die zwischen zwei Teilchen wirkende Kraft, S die Energie, die durch die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes zustande kommt. Das letzte Glied bedeutet die Coulomb-Abstoßung zwischen den Protonen. Da diese eine große Reichweite hat, wird man erwarten können, daß ihr gesamter Beitrag zur Energie schon in der Hartree-Näherung mit guter Annäherung berechnet werden kann. Wir können also im folgenden das den höheren Ordnungen der Coulomb-Energie entsprechende Glied streichen, und die Coulomb-Energie erster Näherung aus der Arbeit von Heisenberg übernehmen. Für die Kernkräfte V_{ik} machen wir den üblichen Ansatz

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **96**, 459, 1935.

$V_{ik} = -a e^{-b^2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)^2} J(i, k)$ ($a > 0$), wobei $J(i, k)$ einen auf die Spin- und Ladungsvariablen der Teilchen i und k wirkenden, noch zu besprechenden Operator bedeutet. Der Hamilton-Operator der Schwerpunktsbewegung lautet¹⁾:

$$S = -\frac{\hbar^2}{2(N+Z)M} \sum_{i,k}^{\text{alle Teilchen}} (\nabla_i \nabla_k).$$

(N ist hier die Anzahl der Neutronen, Z die Anzahl der Protonen, M ist die Masse eines schweren Teilchens.)

Für die Schwerpunktsbewegung erster Ordnung der Kerne von ${}^4_2\text{He}$ bis ${}^{16}_8\text{O}$ ist von Bethe-Rose²⁾ eine allgemeine Formel aufgestellt worden, aus der wir diese Größe entnehmen können. Da andererseits die Schwerpunktsenergie zweiter Ordnung nur eine geringe Rolle spielt, werden wir sie der Übersichtlichkeit halber in einem Anhang berechnen.

Wenn wir bis zur zweiten Ordnung in H' entwickeln, erhalten wir für die Energie $E = E_0 + E_1 + E_2$ nach den Formeln der Störungstheorie:

$$\begin{aligned} E_0 + E_1 &= +2 \frac{\hbar^2 \alpha}{M} \sum_n^{\text{bes.}} (n + \frac{1}{2}) \\ &\quad + \frac{1}{2} (1 - 2\gamma)^{3/2} \sum_{p,n}^{\text{bes.}} (c_1 U_{pn}^{pn} - c'_1 U_{pn}^{np}) - S^{(1)} + E_c, \\ E_2 &= \frac{1}{2} \frac{M}{\hbar^2 \alpha} (1 - 2\gamma)^3 \sum_{p,n}^{\text{bes.}} \sum_{p',n'}^{\text{unbes.}} \frac{U_{pn}^{p'n'} (c_2 U_{pn}^{*p'n'} - c'_2 U_{pn}^{*p'n'})}{p + n - p' - n'} \\ &\quad + 4 \frac{M}{\hbar^2 \alpha} \sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{|U_n^{n'}|^2}{n - n'} \\ &\quad - 2 \frac{M}{\hbar^2 \alpha} (1 - 2\gamma)^{3/2} \sum_{p,n}^{\text{bes.}} \sum_{p',n'}^{\text{unbes.}} \frac{U_n^{n'} (c_3 U_{pn}^{*p'n'} - c'_3 U_{pn}^{*p'n'})}{n - n'} \\ &\quad + \frac{M}{\hbar^2 \alpha} (1 - 2\gamma)^3 g \sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{|R_n^{n'}|^2}{n - n'} \\ &\quad + \frac{M}{\hbar^2 \alpha} (1 - 2\gamma)^3 g' \sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{|K_n^{n'}|^2}{n - n'} \\ &\quad - 2 \frac{M}{\hbar^2 \alpha} (1 - 2\gamma)^3 g'' \sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{K_n^{n'} R_n^{*n'}}{n - n'} - S^{(2)}. \quad (3) \end{aligned}$$

α und n bedeuten Abfallskonstante und Zustand der Eigenfunktionen nullter Näherung. $S^{(1)}$ bzw. $S^{(2)}$ bedeuten die Schwerpunktsenergie erster

¹⁾ Handb. d. Phys., Art. H. A. Bethe (XXIV/1, S. 371). — ²⁾ H. A. Bethe u. M. E. Rose, Phys. Rev. **51**, 283, 1937.

bzw. zweiter Ordnung, E_c die Coulomb-Energie. Mit besetzten bzw. unbesetzten Zuständen sind hier nur die Bahnzustände (2) gemeint, die Summation über die Spin- und Ladungszustände ist in den Faktoren $c_1 \dots g''$ berücksichtigt, deren Größe durch die Spin-Ladungsabhängigkeit $J(i, k)$ der Kraft bestimmt ist. γ ist eine Konstante, gegeben durch $\gamma = \frac{b^2}{\alpha + 2b^2}$, welche die Dichte des Kerns charakterisiert; $\gamma \sim 0$ bedeutet große, $\gamma \sim \frac{1}{2}$ bedeutet kleine Dichte. Die Matrixelemente $U_{pn}^{p'n'}$, $\hat{U}_n^{n'}$, $R_n^{n'}$ und $K_n^{n'}$ sind folgendermaßen definiert:

$$U_{pn}^{p'n'} = \frac{1}{(1 - 2\gamma)^{3/2}} \iint \psi_p^*(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_{p'}(\mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{r}') e^{-b^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$$R_n^{n'} = \frac{1}{(1 - 2\gamma)^{3/2}} \iint \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{r}') e^{-b^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \sum_p^{\text{bes.}} U_{np}^{p'n'}.$$

$$\hat{U}_n^{n'} = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{r}) V^{(0)} d\mathbf{r},$$

$$K_n^{n'} = \frac{1}{(1 - 2\gamma)^{3/2}} \iint \varrho(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_{n'}(\mathbf{r}') e^{-b^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \sum_p^{\text{bes.}} U_{np}^{n'p'}.$$

$\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bedeutet hier die Diracsche gemischte Dichte (wobei über Spin und Ladung nicht summiert ist), $\varrho(\mathbf{r})$ die gewöhnliche Dichte des Grundzustandes. n und p sind Gesamtquantenzahlen, $p = p_x + p_y + p_z$, $\mathbf{r} = (x, y, z)$, $d\mathbf{r} = dx dy dz$.

Die Matrixelemente sind Produkte der „eindimensionalen“ Matrixelemente:

$$U_{pn}^{p'n'} = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\gamma}} \iint \psi_n^*(x) \psi_p^*(x') \psi_{n'}(x) \psi_{p'}(x') e^{-b^2(x-x')^2} dx dx',$$

$$\hat{U}_n^{n'} = \int \psi_n^*(x) \psi_{n'}(x) V^{(0)} dx.$$

Der konstante Faktor $(1 - 2\gamma)$ ist nur darum bei der Definition der Matrixelemente herausgenommen, um die späteren Rechnungen übersichtlicher zu gestalten.

Die Bedeutung von E_0 und E_1 ist unmittelbar ersichtlich. Der Ausdruck E_2 enthält Glieder, die anschaulich als Matrixelemente für den Übergang eines oder zweier Teilchen in einen angeregten Zustand und nachheriger Rückkehr in den Grundzustand gedeutet werden können. Hierbei

ist zu berücksichtigen, daß die Teilchen entweder unvertauscht oder vertauscht in den Grundzustand zurückkehren können. Die Unterteilung der diese Übergänge beschreibenden Matrixelemente in den drei Typen $U_{np}^{p'n'}$, $R_n^{n'}$ und $K_n^{n'}$ geschah lediglich, um die Summation zu vereinfachen. Die Summen über $R_n^{n'}$ und $K_n^{n'}$ bilden (nach Nakabayasi) eine bequeme Zusammenfassung derjenigen Übergänge, in denen nur ein Teilchen im Zwischenzustand angeregt ist. Anregung und Rückkehr können dabei entweder durch eine Wechselwirkung mit demselben Teilchen im Grundzustand, oder mit verschiedenen im Grundzustande bleibenden Teilchen geschehen. Die erwähnten Übergänge hätten auch alle mit Hilfe der Matrixelemente $U_{pn}^{p'n'}$ geschrieben werden können. Die letztere Schreibweise ist in der Arbeit in Acta Soc. Scient. Fenn. benutzt worden, doch sind dabei einige Übergangsmöglichkeiten übersehen worden¹⁾.

3. Kräfte.

Seitdem durch die Streumessungen von Tuve, Heydenburg und Hafstad²⁾ gezeigt wurde, daß die Kraft zwischen zwei Protonen näherungsweise gleich der zwischen einem Proton und einem Neutron im entsprechenden Zustand ist, werden allgemein Kräfte angesetzt, die von der Ladung explizit unabhängig, und nur von der Symmetrie im Orts-, Spin- und Ladungsraum abhängig sind. Diese Kräfte werden ausgedrückt, indem der Operator $J(i, k)$ als eine Linearkombination der vier möglichen Vertauschungsoperatoren (Heisenberg-, Wigner-, Majorana- und Bartlett-Operatoren) geschrieben wurde. Durch gewisse Zusatzforderungen der Absättigung bei schweren Kernen³⁾ gelang ferner die Einschränkung des Wertbereiches der in diesem Ansatz auftretenden, zunächst frei verfügbaren drei Konstanten, und somit die Aufstellung von genaueren Ansätzen. Wir benutzen hier einen Kraftansatz in der von Volz gegebenen Form. Dieser lautet in einer von Feenberg⁴⁾ angegebenen Schreibweise:

$$J(i, k) = \frac{1}{8} \{ \sigma_i \sigma_k \} - \frac{7}{8} (q_i q_k) (\sigma_i \sigma_k), \quad (4)$$

¹⁾ Nämlich diejenigen, bei denen unter Einwirkung der Majorana-Kraft ein Teilchen aus einer besetzten Schale einen Übergang macht, und ein Teilchen aus einer anderen Schale in die Lücke springt. Solche Übergänge sind auch unter der Annahme einer Kraftwirkung nur zwischen Teilchen verschiedener Ladung infolge der Eigenschaften des Majorana-Operators möglich. — ²⁾ M. A. Tuve, N. P. Heydenburg u. L. R. Hafstad, Phys. Rev. **50**, 806, 1936. ³⁾ H. Volz, ZS. f. Phys. **105**, 537, 1937; N. Kemmer, Nature **140**, 192, 1937. — ⁴⁾ E. Feenberg, Phys. Rev. **52**, 667, 1937.

wobei σ_i und σ_k die Paulischen Spinvektoren, angewandt auf die Teilchen i und k bedeutet, ϱ_i und ϱ_k die entsprechenden Vektoren für die Ladung¹⁾. Die Spin-Ladungsindizes bezeichnen wir mit $\mu = 1 \dots 4$ für den Anfangszustand, μ' für den Endzustand des Teilchens i , ν, ν' für das Teilchen k .

Da ein Teil der älteren Rechnungen mit der Annahme einer Majorana-Kraft nur zwischen Teilchen verschiedener Ladung ausgeführt sind, wollen wir, des Vergleichs halber, die folgenden Rechnungen auch unter dieser Annahme durchführen. In diesem Falle ist:

$$J_{\mu\nu}^{uv}(i, k) = -\frac{1}{2} \{ \delta_{\mu}^{v'} \delta_{\nu}^{u'} - \tilde{q}_{\mu}^{v'} \tilde{q}_{\nu}^{u'} \}. \quad (5)$$

Die Koeffizienten $c_1 \dots g''$ können also durch eine Summation über Spin und Ladung in dem Spin-Ladungsanteil der Übergangselemente berechnet werden. Wir erhalten für vollbesetzte Schalen das folgende Schema:

	Majorana-Kraft	Symmetrische Kräfte nach (4)
$c_1 = -a \sum J_{\mu\nu}^{uv}$	0	0
$c'_1 = -a \sum J_{\mu\nu}^{v'u}$	$8a$	$9a$
$c_2 = a^2 \sum J_{\mu\nu}^{u'v'} J_{\mu\nu}^{*\mu'v'}$	$8a^2$	$13a^2$
$c'_2 = a^2 \sum J_{\mu\nu}^{u'v'} J_{\nu\mu}^{*\mu'v'}$	0	$\frac{11}{2}a^2$
$c_3 = -a \sum J_{\mu\nu}^{uv}$	0	0
$c'_3 = -a \sum J_{\mu\nu}^{v'u}$	$8a$	$9a$
$g = a^2 \sum J_{\mu\nu}^{v'u'} J_{\mu\lambda}^{*\lambda u'}$	$16a^2$	$\frac{81}{4}a^2$
$g' = a^2 \sum J_{\mu\nu}^{u'v'} J_{\mu\lambda}^{*\lambda u'}$	0	0
$g'' = a^2 \sum J_{\mu\nu}^{u'v'} J_{\mu\lambda}^{*\lambda u'}$	0	0

4. Berechnung der Energie beim ${}^4_2\text{He}$.

Beim ${}^4_2\text{He}$ lautet die Energie erster Näherung:

$${}^M E_0 + {}^M E_1 = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} - 4a(1 - 2\gamma)^{3/2} + 2e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

für Majorana-Kraft,

$${}^A E_0 + {}^A E_1 = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} - \frac{9}{2} a(1 - 2\gamma)^{3/2} + 2e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

für den Kraftansatz (4).

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 77, 1, 1932.

Im Grundzustand ist nur die s -Schale besetzt, was durch die beiden Hauptquantenzahlen 0,0 charakterisiert ist. Die gemischte Dichte lautet (ohne Summation über Spin und Ladung):

$$\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha}{2}(\mathbf{r}^2 + \mathbf{r}'^2)}.$$

Bei der Berechnung der Störungsenergie zweiter Ordnung sind also insgesamt nur vier Summen zu bilden. Wir bekommen für diese:

$$\sum_{p, n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{00}^{pn}|^2}{-p-n} = -1 - \frac{1}{\sqrt{1-4\gamma^2}} + \log \frac{1 + \sqrt{1-4\gamma^2}}{2} + \frac{2}{\sqrt{1-\gamma^2}} - 2 \log \frac{1 + \sqrt{1-\gamma^2}}{2},$$

$$\sum_n^{\text{unbes.}} \frac{|R_0^n|^2}{-n} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1-\gamma^2}} + \log \frac{1 + \sqrt{1-\gamma^2}}{2},$$

$$\sum_n^{\text{unbes.}} \frac{|\dot{U}_0^n|^2}{-n} = -\frac{3}{4} \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{M}\right)^2, \quad \sum_n^{\text{unbes.}} \frac{\dot{U}_0^{*n} U_{00}^{0n}}{-n} = -\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} \gamma.$$

γ ist hier und in der Fortsetzung eine Abkürzung für die Größe $\frac{b^2}{\alpha + 2b^2}$.

Diese Summen setzen sich, da die Eigenfunktionen als Produkte von Eigenfunktionen in den drei Richtungen erscheinen, zusammen als Produkte aus identisch gebauten Summen über eindimensionale Matrixelemente. Bei der Summation wurde so verfahren, daß man die Summe über *alle* Zustände p und n ausführt, und dann die Übergänge, in denen das eine oder beide Teilchen in einen besetzten Zustand springen, abzieht. Die Ausrechnung der eindimensionalen Summen geschieht in der folgenden Weise:

Für die Eigenfunktionen wird eine Integraldarstellung eingesetzt:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{1}{2\pi i} \frac{n!}{2^{n/2}} e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \oint e^{-\xi^2 + 2\xi\sqrt{\alpha}x} \frac{d\xi}{\xi^{n+1}}.$$

Der Resonanznenner wird dargestellt durch ein bestimmtes Integral:

$$\frac{1}{p+n-p'-n'} = - \int_0^1 \frac{dk}{k^{p+n+1}} k^{p'_x+p'_y+p'_z+n'_x+n'_y+n'_z}.$$

So wird also, wenn wir auch für die Fakultät die übliche Integraldarstellung benutzen, da der Grundzustand für beide Teilchen ein s -Zustand ist:

$$\begin{aligned}
 J &= \sum_{\text{alle } p, n} |U_{00}^{pn}|^2 k^{p+n} \\
 &= \frac{\alpha^2}{4\pi^6} \frac{1}{(1-2\gamma)} \int_0^\infty e^{-u} du \int_0^\infty e^{-v} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+x'^2)-b^2(x-x')^2} dx \\
 &\quad \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{x}' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(\bar{x}^2+\bar{x}'^2)-b^2(\bar{x}-\bar{x}')^2} d\bar{x} \oint e^{-\xi_1^2+2\xi_1\sqrt{\alpha}x} d\xi_1 \\
 &\quad \oint e^{-\eta_1^2+2\eta_1\sqrt{\alpha}x'} d\eta_1 \oint e^{-\xi_2^2+2\xi_2\sqrt{\alpha}\bar{x}} d\xi_2 \oint e^{-\eta_2^2+2\eta_2\sqrt{\alpha}\bar{x}'} d\eta_2 \\
 &\quad \left\{ \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(vk)^p}{(2\eta_1\eta_2)^{p+1}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(uk)^n}{(2\xi_1\xi_2)^{n+1}} \right\} d\eta_2.
 \end{aligned}$$

ξ_1, ξ_2, η_1 und η_2 sind die in den Integraldarstellungen der Oszillatoreigenfunktionen gebrauchten Hilfsvariablen, u und v rühren von den Integraldarstellungen der Fakultät her; x und x' sind die Raumkoordinaten der beiden Teilchen bei der Anregung, \bar{x} und \bar{x}' die entsprechenden Koordinaten bei der Rückkehr.

Die Summationen können nunmehr leicht geometrisch ausgeführt werden, ebenso die Integrationen über den Raum sowie die komplexen Integrationen über ξ_2 und η_2 . So erhalten wir, indem wir gleichzeitig die Substitutionen $\xi = \sqrt{\frac{uk}{2}} \xi_1$ und $\eta = \sqrt{\frac{vk}{2}} \eta_1$ einführen:

$$\begin{aligned}
 J &= -\frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty e^{-u} du \int_0^\infty e^{-v} dv \\
 &\quad \oint \frac{d\xi}{\xi} \oint e^{-\gamma \left\{ \frac{uk}{2} \left(\xi^2 + \frac{1}{\xi^2} \right) + \frac{vk}{2} \left(\eta^2 + \frac{1}{\eta^2} \right) - \sqrt{uv} k \left(\xi\eta + \frac{1}{\xi\eta} \right) \right\}} \frac{d\eta}{\eta}.
 \end{aligned}$$

Um die übrigen Integrationen noch ausführen zu können, benutzen wir die neue Variable: $\zeta = \frac{\xi}{\eta \sqrt{u}}$. Wir können dann leicht über u integrieren, und erhalten, nach einer einfachen Umformung:

$$J = -\frac{1}{4\pi^2} \oint \frac{d\eta}{\eta} \int_0^\infty e^{-v} \left[1 + \frac{\gamma k}{2} \left(\eta^2 + \frac{1}{\eta^2} \right) \right] dv \\ \oint \frac{e^{\frac{\gamma k}{2} \sqrt{v} \left(\eta^2 + \frac{1}{\eta^2} \right) \zeta}}{\zeta \left[1 + \frac{\gamma k}{2} \left(\eta^2 + \frac{1}{\eta^2} \right) \right] - \frac{\gamma k}{2} \sqrt{v} \left(\eta^2 + \frac{1}{\eta^2} \right)} d\zeta.$$

Die Integration über ζ gelingt dann ebenfalls leicht. Also:

$$J = -\frac{i}{2\pi} \int_0^\infty e^{-v} dv \oint e^{-v \gamma k \left(\eta^2 + \frac{1}{\eta^2} \right)} \frac{d\eta}{\eta}.$$

Das komplexe Integral führt man am besten aus, indem man die Exponentialfunktion nach Potenzen von η entwickelt. Die Koeffizienten sind dann Bessel-Funktionen von dem Argument $2\gamma i v k$. Da nur das in η konstante Glied einen Beitrag zum Integral liefert, erhält man also:

$$J = \int_0^\infty e^{-v} J_0(2\gamma i v k) dv = \frac{1}{\sqrt{1 - 4\gamma^2 k^2}} {}^1).$$

Es gelingt, alle in dieser Arbeit vorkommenden Summen nach diesem Verfahren exakt auszurechnen.

Für die gesamte Schwerpunktsenergie zweiter Ordnung bekommen wir (siehe den Anhang): $S^{(2)} = -\frac{3}{16} \frac{\hbar^2 \alpha}{M}$.

Durch Einsetzen in die Formel (3) unter Benutzung des Koeffizientenschemas (6) erhalten wir somit für die Energie des ${}^4\text{He}$ -Kerns:

$${}^m E = \frac{27}{16} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} - 4a(1 - 2\gamma)^{3/2} \left(1 - \frac{3}{2}\gamma \right) - \frac{M \alpha^2}{\hbar^2 \alpha} (1 - 2\gamma)^3 \left\{ 4 \cdot \frac{1 - \sqrt{1 - 4\gamma^2}}{\sqrt{1 - 4\gamma^2}} \right. \\ \left. - 4 \log \frac{1 + \sqrt{1 - 4\gamma^2}}{2} + 8 \cdot \frac{1 - \sqrt{1 - \gamma^2}}{\sqrt{1 - \gamma^2}} \right. \\ \left. - 8 \log \frac{1 + \sqrt{1 - \gamma^2}}{2} \right\} + 2e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

¹⁾ Dieses Integral gehört zu dem Typus der Weberschen unstetigen Integrale; vgl. z. B. Webster-Szegö, Partielle Differentialgleichungen der math. Physik, S. 430.

für den Fall einer Majorana-Kraft;

$$\begin{aligned}
 {}^A E = & \frac{27}{16} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} - \frac{9a}{2} (1-2\gamma)^{3/2} \left(1 - \frac{3}{2}\gamma\right) - \frac{3}{4} \frac{M a^3}{\hbar^2 \alpha} (1-2\gamma)^3 \left\{ 5 \cdot \frac{1 - \sqrt{1-4\gamma^2}}{\sqrt{1-4\gamma^2}} \right. \\
 & - 5 \log \frac{1 + \sqrt{1-4\gamma^2}}{2} + 17 \frac{1 - \sqrt{1-\gamma^2}}{\sqrt{1-\gamma^2}} \\
 & \left. - 17 \log \frac{1 + \sqrt{1-\gamma^2}}{2} \right\} + 2e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}
 \end{aligned}$$

für den Kraftansatz (4).

Graphische Darstellung sowie Diskussion des Ergebnisses erfolgen in dem übernächsten Abschnitt.

5. Berechnung der Energie beim ${}^{16}_8\text{O}$.

Da beim ${}^{16}_8\text{O}$ im Grundzustand sowohl die s -Schale als auch die drei p -Schalen besetzt sind, wird die Abzählung der Übergangsmöglichkeiten hier etwas komplizierter als beim ${}^4_2\text{He}$. Denn es sind ja hier sämtliche Übergänge zwischen den s - und p -Zuständen bei der Summenbildung von der Summe über alle Zustände abzuziehen. Wenn wir also definieren (eindimensional):

$$\sum_{\text{alle } p'n'} |U_{pn}^{p'n'}|^2 k^{p+n} = T_{pn}^{**},$$

$$\sum_{\text{alle } p'n'} U_{pn}^{p'n'} U_{np}^{*p'n'} k^{p+n} = F_{pn}^{**},$$

so haben wir die folgenden Summen über die unbesetzten Zustände von p und n zu bilden:

$$\begin{aligned}
 \sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{pn}^{pn}|^2}{1-p-n} = & - \int_0^1 \frac{dk}{k} \{ (T_{00}^{**})^3 - 2 (T_{00}^{*0})^3 - 6 (T_{00}^{*1}) (T_{00}^{*0})^2 \\
 & + (T_{00}^{00})^3 + 3 T_{00}^{11} (T_{00}^{00})^2 \},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2 \sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{pn}^{pn}|^2}{1-p-n} = & - 6 \int_0^1 \frac{dk}{k^2} \{ T_{10}^{**} (T_{00}^{**})^2 - T_{10}^{1*} (T_{00}^{*0})^2 - T_{10}^{*0} (T_{00}^{0*})^2 \\
 & - T_{10}^{*1} (T_{00}^{00})^2 - T_{01}^{*0} (T_{00}^{00})^2 - 2 T_{10}^{*0} T_{00}^{*1} T_{00}^{*0} \\
 & + T_{10}^{10} (T_{00}^{00})^2 + T_{10}^{01} (T_{00}^{00})^2 - 2 T_{10}^{0*} T_{00}^{1*} T_{00}^{0*} \},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{pn}^p|^2}{2-p-n} &= -3 \int_0^1 \frac{dk}{k^3} \{ T_{11}^{**} (T_{00}^{**})^2 + 2 (T_{10}^{**})^2 T_{00}^{**} - 2 T_{11}^{*1} (T_{00}^{*0})^2 \\
&\quad - 4 T_{10}^{*0} T_{01}^{*1} T_{00}^{*0} - 4 T_{11}^{*0} T_{00}^{*1} T_{00}^{*0} - 4 T_{10}^{*0} T_{00}^{*1} T_{01}^{*0} \\
&\quad - 2 T_{11}^{*0} (T_{00}^{*0})^2 - 4 T_{10}^{*0} T_{01}^{*0} T_{00}^{*0} + T_{11}^{00} (T_{00}^{00})^2 \\
&\quad + T_{11}^{11} (T_{00}^{00})^2 + 2 (T_{01}^{01})^2 T_{00}^{00} - 4 T_{01}^{1*} T_{01}^{*0} T_{00}^{*0} \\
&\quad + 2 T_{11}^{00} T_{00}^{11} T_{00}^{00} + 2 (T_{01}^{10})^2 T_{00}^{00} \}, \\
2 \sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{U_{10}^{*pn} U_{01}^{pn}}{1-p-n} &= -6 \int_0^1 \frac{dk}{k^2} \{ F_{01}^{**} (T_{00}^{**})^2 - 2 F_{10}^{1*} (T_{00}^{*0})^2 - 4 F_{10}^{0*} T_{00}^{1*} T_{00}^{*0} \\
&\quad - 2 F_{10}^{*0} (T_{00}^{*0})^2 + 2 F_{10}^{10} (T_{00}^{00})^2 \}, \\
\sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{U_{11}^{*pn} U_{11}^{pn}}{2-p-n} &= -3 \int_0^1 \frac{dk}{k^3} \{ 2 (F_{01}^{**})^2 T_{00}^{**} - 4 F_{10}^{1*} F_{10}^{0*} T_{00}^{*0} \\
&\quad - 4 F_{10}^{0*} F_{01}^{1*} T_{00}^{*0} - 4 (F_{01}^{*0})^2 T_{00}^{1*} - 4 (F_{10}^{*0})^2 T_{00}^{*0} \\
&\quad + 4 (F_{10}^{10})^2 T_{00}^{00} + T_{11}^{**} (T_{00}^{*0})^2 - 2 T_{11}^{*1} (T_{00}^{*0})^2 \\
&\quad + T_{11}^{11} (T_{00}^{00})^2 - 4 T_{11}^{*0} T_{00}^{*1} T_{00}^{*0} + 2 T_{11}^{00} T_{00}^{11} T_{00}^{00} \\
&\quad - 2 T_{11}^{*0} (T_{00}^{*0})^2 + T_{11}^{00} (T_{00}^{00})^2 \}, \\
\sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{|R_n^{n'}|^2}{n-n'} &= - \int_0^1 \frac{dk}{k} \left\{ \sum_{\text{alle } n} |R_0^n|^2 k^n + 3 \sum_{\text{alle } n} |R_1^n|^2 k^{n-1} - |R_0^0|^2 - 3 |R_1^1|^2 k^{-1} \right\}.
\end{aligned}$$

(letzteres dreidimensional).

Hierbei ist berücksichtigt, daß ein Matricelement $U_{pn}^{p'n'}$ dann und nur dann von Null verschieden ist, wenn $n + p + n' + p'$ eine gerade Zahl ist.

Ebenso ist ein Matricelement $R_n^{n'}$ nur dann $\neq 0$, wenn $n + n'$ eine gerade Zahl ist. Die zur Berechnung der Integranden notwendigen Summationen gelingen alle exakt mit der in dem vorigen Abschnitt auseinander gesetzten Methode. Die Rechnungen sind allerdings in einigen Fällen recht mühsam. Wir bekommen:

$$\begin{aligned}
T_{00}^{**} &= \frac{1}{\sqrt{1 - 4\gamma^2 k^2}}. \\
T_{10}^{**} &= k \frac{(1 - 2\gamma + 2\gamma^2) - 2\gamma^2 k^2}{(1 - 4\gamma^2 k^2)^{3/2}}, \\
T_{11}^{**} &= \frac{\gamma^2 + (1 - 4\gamma + 14\gamma^2 - 24\gamma^3 + 8\gamma^4) k^2 - \gamma^2 (3 + 8\gamma - 16\gamma^2) k^2 + 8\gamma^4 k^4}{(1 - 4\gamma^2 k^2)^{5/2}},
\end{aligned}$$

¹⁾ Bei der Berechnung dieses Integrals in der Arbeit in Acta Soc. Scient. Fenn. 9, 1937 ist ein Rechenfehler begangen worden.

$$T_{00}^{*0} = \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma^2 k^2}},$$

$$\sum_{\text{alle } n} |R_0^n|^2 k^n = \frac{(1 + 3\gamma)^2 - 2\gamma^2(1 + 18\gamma - 3\gamma^2)k^2 + 16\gamma^4 k^4}{(1 - \gamma^2 k^2)^{7/2}},$$

$$T_{10}^{0*} = \frac{k\gamma^2}{(1 - \gamma^2 k^2)^{3/2}},$$

$$\begin{aligned} \sum_{\text{alle } n} |R_1^n|^2 k^{n-1} \\ = k \frac{(1 - \gamma + 5\gamma^2)^2 - 2\gamma^2(1 + 3\gamma - 4\gamma^2 + 30\gamma^3 - 5\gamma^4)k^2 + \gamma^4(1 + 4\gamma)^2}{(1 - \gamma^2 k^2)^{9/2}}, \end{aligned}$$

$$T_{00}^{*1} = \frac{\gamma^2 k^2}{(1 - \gamma^2 k^2)^{3/2}},$$

$$T_{10}^{*0} = \frac{k(1 - \gamma)^2}{(1 - \gamma^2 k^2)^{3/2}},$$

$$T_{10}^{1*} = k \cdot \frac{(1 - \gamma)^2 + 2\gamma^2(1 - \gamma - \gamma^2)k^2 + \gamma^4 k^4}{(1 - \gamma^2 k^2)^{5/2}},$$

$$T_{11}^{1*} = k^2 \frac{(1 - 2\gamma + 3\gamma^2)^2 - 2\gamma^2(1 - \gamma - 2\gamma^2 + 9\gamma^3 - 3\gamma^4)k^2 + \gamma^4(1 + \gamma)^2 k^4}{(1 - \gamma^2 k^2)^{7/2}},$$

$$T_{11}^{*0} = \frac{\gamma^2 + 2\gamma^2(1 - 3\gamma + \gamma^2)k^2 + \gamma^4 k^4}{(1 - \gamma^2 k^2)^{5/2}},$$

$$F_{01}^{*0} = \frac{k\gamma(1 - \gamma)}{(1 - \gamma^2 k^2)^{3/2}}, \quad F_{10}^{**} = 2k \frac{\gamma(1 - \gamma) - \gamma^2 k^2}{(1 - 4\gamma^2 k^2)^{3/2}},$$

$$F_{10}^{1*} = k \cdot \frac{\gamma(1 - \gamma) - \gamma^2(1 - 2\gamma + 2\gamma^2)k^2 + \gamma^4 k^4}{(1 - \gamma^2 k^2)^{3/2}},$$

$$T_{00}^{00} = 1,$$

$$T_{10}^{10} = (1 - \gamma)^2 k,$$

$$T_{10}^{01} = \gamma^2 k,$$

$$T_{11}^{11} = (1 - 2\gamma + 3\gamma^2)^2 k^2, \quad T_{11}^{00} = \gamma^2, \quad F_{10}^{10} = \gamma(1 - \gamma)k.$$

Die noch übrigbleibenden Integrationen über k gelingen leicht auf elementarem Wege. Es sei deshalb nur das Endergebnis angegeben:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\substack{\text{bes.} \\ \mathbf{p}, \mathbf{n}}} \sum_{\substack{\text{unbes.} \\ \mathbf{p}', \mathbf{n}'}} \frac{|U_{\mathbf{p} \mathbf{n}}^{\mathbf{p}' \mathbf{n}'}|^2}{\mathbf{p} + \mathbf{n} - \mathbf{p}' - \mathbf{n}'} \\
 &= -\frac{3}{4}(1-2\gamma)^4 \left(\frac{1}{(1-4\gamma^2)^{5/2}} - 1 \right) \\
 &\quad - (1-2\gamma)^2 (3-4\gamma+6\gamma^2) \left(\frac{1}{(1-4\gamma^2)^{3/2}} - 1 \right) \\
 &\quad - 2(8-24\gamma+51\gamma^2-60\gamma^3+42\gamma^4) \left(\frac{1}{\sqrt{1-4\gamma^2}} - 1 \right) \\
 &\quad + 2(8-24\gamma+51\gamma^2-60\gamma^3+45\gamma^4) \log \frac{1+\sqrt{1-4\gamma^2}}{2} \\
 &\quad + 30\gamma^2(1-\gamma)^2 \left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{7/2}} - 1 \right) \\
 &\quad + 6(1-4\gamma+6\gamma^2-6\gamma^3+4\gamma^4) \left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{5/2}} - 1 \right) \\
 &\quad + 2(4-16\gamma+30\gamma^2-30\gamma^3+21\gamma^4) \left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{3/2}} - 1 \right) \\
 &\quad + 4(8-24\gamma+45\gamma^2-45\gamma^3+33\gamma^4) \left(\frac{1}{\sqrt{1-\gamma^2}} - 1 \right) \\
 &\quad - (32-96\gamma+180\gamma^2-180\gamma^3+135\gamma^4) \log \frac{1+\sqrt{1-\gamma^2}}{2} \\
 &\quad + \frac{3}{2}\gamma^2(\sqrt{1-4\gamma^2} - 2\sqrt{1-\gamma^2} + \gamma^2).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\substack{\text{bes.} \\ \mathbf{p}, \mathbf{n}}} \sum_{\substack{\text{unbes.} \\ \mathbf{p}', \mathbf{n}'}} \frac{U_{\mathbf{p} \mathbf{n}}^{\mathbf{p}' \mathbf{n}'} U_{\mathbf{n} \mathbf{p}}^{* \mathbf{p}' \mathbf{n}'}}{\mathbf{p} + \mathbf{n} - \mathbf{p}' - \mathbf{n}'} \\
 &= -\frac{3}{4}(1-2\gamma)^4 \left(\frac{1}{(1-4\gamma^2)^{5/2}} - 1 \right) \\
 &\quad + (1-2\gamma)^2 (1+4\gamma-6\gamma^2) \left(\frac{1}{(1-4\gamma^2)^{3/2}} - 1 \right) \\
 &\quad - 2(2+27\gamma^2-60\gamma^3+42\gamma^4) \left(\frac{1}{\sqrt{1-4\gamma^2}} - 1 \right) \\
 &\quad + 2(2+27\gamma^2-60\gamma^3+45\gamma^4) \log \frac{1+\sqrt{1-4\gamma^2}}{2} \\
 &\quad + 30\gamma^2(1-\gamma)^2 \left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{7/2}} - 1 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 12\gamma^2(1-\gamma)(1-2\gamma)\left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{5/2}}-1\right) \\
& + 2\gamma^2(14-30\gamma+21\gamma^2)\left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{3/2}}-1\right) \\
& + 4(2+21\gamma^2-45\gamma^3+33\gamma^4)\left(\frac{1}{\sqrt{1-\gamma^2}}-1\right) \\
& - (8+84\gamma^2-180\gamma^3+135\gamma^4)\log\frac{1+\sqrt{1-\gamma^2}}{2} \\
& + \frac{3}{2}\gamma^2(\sqrt{1-4\gamma^2}-2\sqrt{1-\gamma^2}+\gamma^2).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{|R_n^{n'}|^2}{n-n'} \\
& = -15\gamma^2(1-\gamma)^2\left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{7/2}}-1\right) \\
& - 3(1-\gamma)(1-3\gamma-3\gamma^2-5\gamma^3)\left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{5/2}}-1\right) \\
& + (4-14\gamma^2+10\gamma^3-24\gamma^4)\left(\frac{1}{(1-\gamma^2)^{3/2}}-1\right) \\
& - (4+42\gamma^2-30\gamma^3+75\gamma^4)\left(\frac{1}{\sqrt{1-\gamma^2}}-1-\log\frac{1+\sqrt{1-\gamma^2}}{2}\right).
\end{aligned}$$

Wir führen für diese Summen in der Fortsetzung die Bezeichnungen

$$-\frac{f_1(\gamma)}{(1-2\gamma)^3}, -\frac{f_2(\gamma)}{(1-2\gamma)^3} \text{ und } -\frac{f_3(\gamma)}{(1-2\gamma)^3}$$

ein.

Für die Wirkung des fiktiven Potentials bekommen wir in der zweiten Näherung:

$$\begin{aligned}
& \frac{4M}{\hbar^2\alpha} \sum_n^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} \frac{|\hat{U}_n^{n'}|^2}{p-n'} - 2 \frac{M}{\hbar^2\alpha} (1-2\gamma)^{3/2} \sum_{p,n}^{\text{bes.}} \sum_{n'}^{\text{unbes.}} c'_3 \frac{\hat{U}_n^{n'} U_{np}^{*pn'}}{n-n'} \\
& = -\frac{9}{2} \frac{\hbar^2\alpha}{M} + c'_3 (1-2\gamma)^{3/2} \left(3\gamma - 20\gamma^2 + \frac{105}{4}\gamma^3\right).
\end{aligned}$$

Die Energie erster Ordnung ist (in Übereinstimmung mit Heisenberg und Bethe-Rose):

$$E_1 = \frac{69}{4} \frac{\hbar^2\alpha}{M} - c'_1 (1-2\gamma)^{3/2} \left(2 + \frac{15}{2}\gamma^2\right) + 41,5 e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}.$$

Als die Gesamtenergie des $^{16}_8\text{O}$ -Kerns bekommen wir also in der von uns betrachteten Näherung:

$${}^M E = \frac{51}{4} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} - 2a (1 - 2\gamma)^{3/2} (8 - 12\gamma + 60\gamma^2 - 105\gamma^3) \\ - \frac{M a^2}{\hbar^2 \alpha} \{4f_1(\gamma) + 16f_3(\gamma)\} + 41,5 e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}},$$

für Majorana-Kraft;

$${}^A E = \frac{51}{4} \frac{\hbar^2 \alpha}{M} - \frac{9}{4} a (1 - 2\gamma)^{3/2} (8 - 12\gamma + 60\gamma^2 - 105\gamma^3) \\ - \frac{M a^2}{\hbar^2 \alpha} \left\{ \frac{13}{2} f_1(\gamma) - \frac{11}{4} f_2(\gamma) + \frac{81}{4} f_3(\gamma) \right\} \\ + 41,5 e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}, \text{ für den Kraftansatz (4).}$$

6. Diskussion der Ergebnisse.

Um die Güte des Verfahrens zu beurteilen, wird die übliche Methode verwendet: Die bei verschiedenen Reichweiten zur Erklärung der experimentellen Bindungsenergie notwendige Kraft a wird graphisch aufgetragen und mit der entsprechenden Darstellung für das exakt lösbare Problem des Deuterons verglichen. Die Größe α wird eliminiert durch die Forderung, daß die Gesamtenergie ein Minimum sein soll. Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigen die Fig. 1 und 2. Da die Berechnung der Störungsenergie zweiter Ordnung nicht einem Variationsprinzip äquivalent ist, wurde dabei nur die Energie erster Näherung (deren Berechnung einem Variationsprinzip entspricht) variiert. Eine andere Methode, die Güte der Ergebnisse zu prüfen, besteht darin, daß man für ein plausibles Wertepaar a, b , Stärke und Reichweite der Kraft, die Bindungsenergie berechnet, und mit der experimentellen Bindungsenergie vergleicht. Das Ergebnis eines solchen Vergleichs zeigen die Fig. 3 und 4. Für die Reichweite b der Kraft wurde dabei der Wert $1,25 (\text{El. Rad.})^{-2}$ eingesetzt, der mit den verschiedenen diesbezüglichen Erfahrungen am besten im Einklang zu stehen scheint. Für a wurde der Wert $38,0 \text{ TME.}$ genommen, der aus dem erwähnten Wert von b und dem Massendefekt des Deuterons folgt.

Über den Verlauf der potentiellen Energie zweiter Ordnung, die durch etwas unübersichtliche Ausdrücke dargestellt ist, orientiert man sich am

besten, indem man diese Ausdrücke für die Grenzfälle sehr kleiner und sehr großer Dichte betrachtet, d. h. für γ nahe an den Wert $\frac{1}{2}$ bzw. nahe an den Wert 0. In dem ersten Fall bekommt man (sowohl für ${}^4_2\text{He}$ als auch

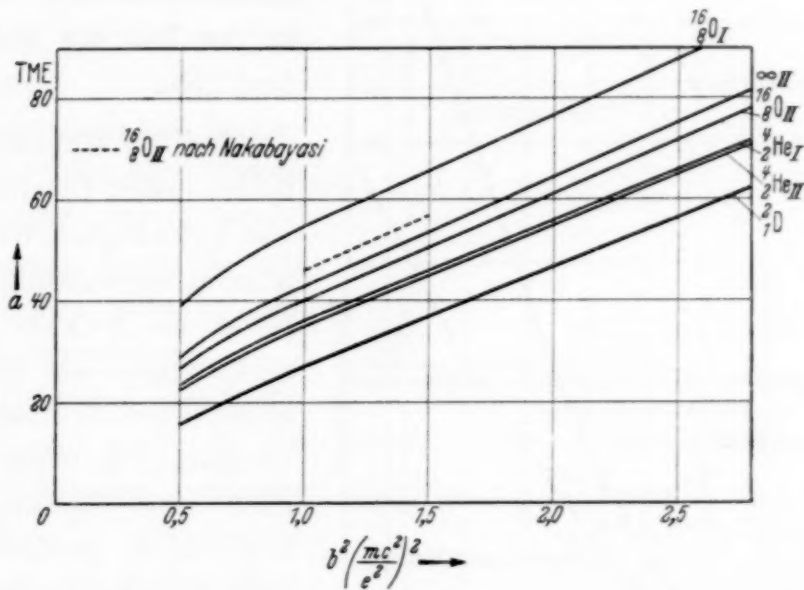


Fig. 1. Stärke a und Abfallskonstante b^2 der Kraft, welche den richtigen Massendefekt (${}^{16}_8\text{O}$: 136,8; ${}^4_2\text{He}$: 30,3) in der ersten und zweiten Näherung darstellt. Kraftansatz (5).

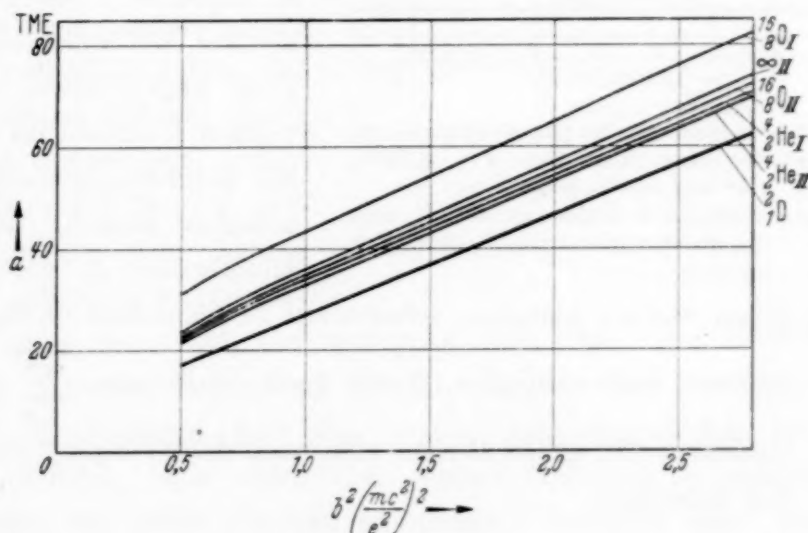


Fig. 2. Stärke a und Abfallskonstante b^2 der Kraft, welche den richtigen Massendefekt in der ersten und zweiten Näherung darstellt für den Kraftansatz (4).

für ${}^{16}_8\text{O}$) eine Reihenentwicklung in $(1 - 2\gamma)$, die mit $(1 - 2\gamma)^{5/2}$ anfängt. In dem zweiten Falle dagegen hat man eine Reihenentwicklung nach γ , die mit γ^2 anfängt. Für diese beiden Grenzfälle ist also die potentielle Energie zweiter Ordnung gleich 0.

Ein besonderes Interesse hat dabei die für *große* Dichten gültige Reihenentwicklung. Hierin müßten die ersten Glieder mit den von Inglis und

Nakabayasi berechneten übereinstimmen. Dies ist in der Tat der Fall betreffend ${}^4_2\text{He}$.

Bei ${}^{16}_8\text{O}$ stimmen nur die beiden ersten Glieder mit den von Nakabayasi berechneten überein, was auf einige Rechenfehler bei Nakabayasi zurückzuführen sein dürfte. Wir glauben uns zu diesem Schluß berechtigt, da unser Ergebnis nach zwei Richtungen hin kontrolliert werden konnte; einmal für $\gamma \sim 0$ und einmal für $\gamma \sim \frac{1}{2}$. Da die Ergebnisse, die für diese Grenzfälle in einfacher Weise (mit Hilfe anderer Methoden als der im Text angegebenen) ermittelt werden konnten, im Einklang mit unseren allgemeineren Resultaten stehen, und diese andererseits in geschlossener

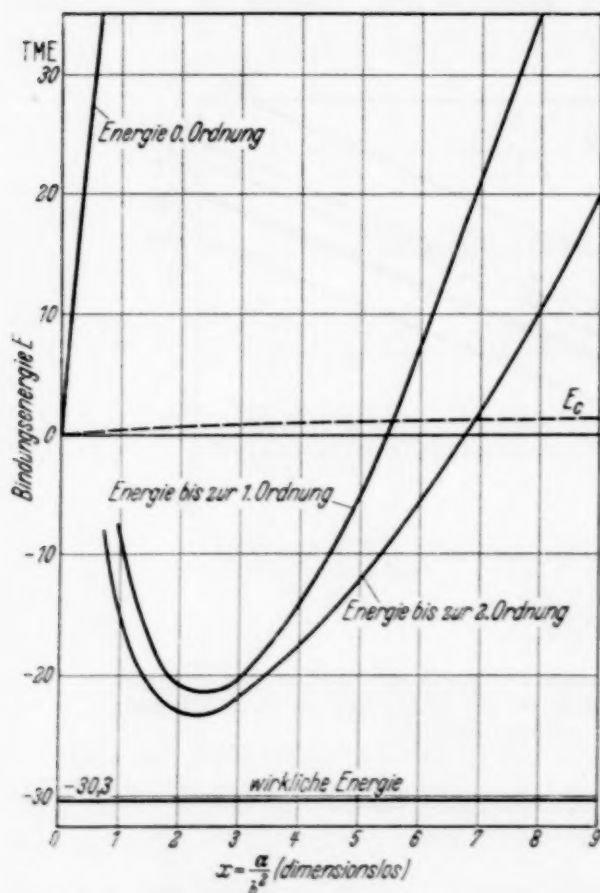


Fig. 3. Bindungsenergie des ${}^4_2\text{He}$ als Funktion der Dichte x^3 für eine Kraft (4): $a = 38 \text{ TME.}$, $b^2 = 1,56 (\text{El. Rad.})^{-2}$.

Bindungsenergie erster Näherung $\sim 70\%$ Exp.
 „ zweiter Näherung $\sim 76\%$ Exp.

Form angegeben werden konnten, scheint ein Rechenfehler unwahrscheinlich. Um Irrtümer auszuschließen, wurde noch die Summe $\sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{00}^{pn}|^2}{-p-n}$ gliedweise berechnet (für große Dichte, also nach dem Vorgang von Nakabayasi). Wir erhielten:

$$\sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{00}^{pn}|^2}{-p-n} = - \left| \frac{45}{16} \gamma^4 + \dots \right|,$$

was in Übereinstimmung mit unserem exakten Ergebnis steht. Nakabayasi hat dagegen:

$$\sum_{p,n}^{\text{unbes.}} \frac{|U_{00}^{pn}|^2}{-p-n} = - \left| \frac{105}{16} \gamma^4 + \dots \right|$$

erhalten. Zu dem letztgenannten Ergebnis gelangt man, indem man die nach dem Pauli-Prinzip verbotenen Übergänge, in denen *das eine Teilchen in eine p-Schale*, das andere dagegen in eine höhere Schale springt, in die Summe mit einbezieht.

Das Ergebnis von Nakabayasi enthält auch andere Abweichungen von unserem, jedoch wurde diesen in den anderen Fällen nicht im einzelnen nachgegangen.

Man sieht, daß diese Reihe bei den Werten von γ , die der Gleichgewichtslage entsprechen, im Falle ${}^{16}\text{O}$ sehr schlecht konvergiert. Die beiden ersten Terme für sich würden sogar einen negativen Beitrag liefern. Hierdurch erklärt sich das Ergebnis von Inglis¹⁾, der glaubte gezeigt zu haben, daß die Störungsrechnung beim ${}^{16}\text{O}$ nicht konvergiert, indem für die Störung zweiter Ordnung nur ein sehr kleiner Beitrag gefunden wurde, der

noch kleiner war, als ein entsprechender Teil der Störung dritter Ordnung. Dieser Fehlschluß beruht darauf, daß bei den zugrunde gelegten Rechnungen nur die ersten Anregungsstufen mit berücksichtigt wurden, was etwa den ersten Gliedern in unserer Reihenentwicklung für große Dichten entspricht. Indessen zeigt unsere Rechnung, daß der Hauptbeitrag zur Störung von den höheren Anregungsstufen herrührt.

Den Verlauf der Funktionen $f_1(\gamma)$, $f_2(\gamma)$, $f_3(\gamma)$ zeigt die folgende Tabelle.

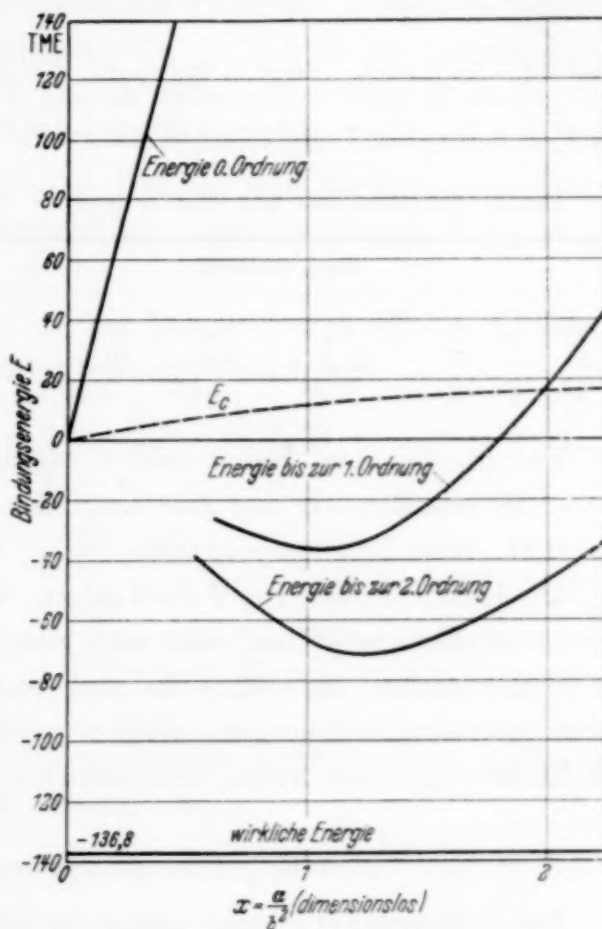


Fig. 4. Bindungsenergie des ${}^{16}\text{O}$ als Funktion der Dichte x^3 für eine Kraft (4): $a = 38 \text{ TME.}$, $b^2 = 1,56 (\text{El. Rad.})^{-2}$.

Bindungsenergie erster Näherung $\sim 26,5\%$ Exp.
 „ zweiter Näherung $\sim 51,5\%$ Exp.

¹⁾ D. R. Inglis u. W. J. Kroeger, Bericht eines Vortrages in Washington, Phys. Rev. **51**, 1003, 1937.

	$\gamma \sim 0$	$\gamma = 1/4$	$\gamma = 3/10$	$\gamma = 1/3$	$\gamma \sim 1/2$
$f_1(\gamma)$	$(1-2\gamma)^3(24\gamma^2 - 120\gamma^3 + 476\frac{1}{4}\gamma^4 \dots)$	0,0940	0,0710	0,0595	$\frac{31}{4}(1-2\gamma)^{5/2}$
$f_2(\gamma)$	$(1-2\gamma)^3(9\gamma^2 - 60\gamma^3 + 258\frac{3}{4}\gamma^4 \dots)$	0,0358	0,0340	0,0325	$\frac{31}{4}(1-2\gamma)^{5/2}$
$f_3(\gamma)$	$(1-2\gamma)^3(9\gamma^2 - 30\gamma^3 + 112\frac{1}{2}\gamma^4 \dots)$	0,0148	0,0132	0,0075	$\text{konst} \cdot (1-2\gamma)^3$

Beim ^{16}O erhalten wir für a und b^2 die folgenden Werte (Fig. 1, 2):

	Majorana-Kraft				Kraftansatz (4)			
γ	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{1}{3}$
a	0	31,4	50,0	85,5	0	35,0	44,3	77,0
b^2	0	0,73	1,47	3,12	0	1,00	1,48	3,18

Für die bei den Fig. 3 und 4 zugrunde gelegten Werte $a = 38,0$, $b^2 = 1,56$ erhalten wir das Maximum der Bindungsenergie beim ^{16}O für $\gamma = 0,31$, beim ^4He für $\gamma = 0,23$.

Die Kurven in den Fig. 1 bis 4 zeigen, daß für ^4He die zweite Näherung gegenüber der ersten nur eine sehr geringfügige Verbesserung bedeutet. Es scheint mithin, als könnte die noch bestehende Diskrepanz nicht mehr durch genauere Rechnungen behoben werden¹⁾, sondern als wäre hierzu die Einführung eines neuen Kraftansatzes notwendig.

Anhang. Über die Schwerpunktsenergie.

Die Schwerpunktsenergie erster Ordnung lautet:

$$S^{(1)} = 2 \sum_{p,n}^{\text{bes.}} (2 S_p^p + 4 S_{pn}^{pn} - S_{pn}^{np})$$

$$\text{mit } S_p^{p'} = - \int \psi_{p'}(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2(N+Z)M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$S_{pn}^{p'n'} = - \iint \psi_p(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}') \frac{\hbar^2}{2(N+Z)} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) \psi_{p'}(\mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

(M = Masse des schweren Teilchens, N = Anzahl der Neutronen, Z = Anzahl der Protonen).

Nach dieser Formel bekommen wir sowohl für ^4He als auch für ^{16}O

$$S^{(1)} = + \frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{M}.$$

¹⁾ Dies wird auch bestätigt von einer Abschätzung der Störungsenergie dritter Ordnung von D. R. Inglis, Phys. Rev. **51**, 231, 1937. — ²⁾ Vgl. H. A. Bethe u. M. E. Rose, Phys. Rev. **51**, 283, 1937.

Betreffs der Schwerpunktsenergie höherer Ordnung ist folgendes zu bemerken. Wenn wir uns denken, daß die zwischen den Teilchen wirksame Kraft geändert wird, so kann hierdurch zwar der Impuls des einzelnen Teilchens geändert werden, dagegen nicht der Impuls des Gesamtsystems. Die Schwerpunktsenergie wird also in beliebiger Näherung nicht von a abhängig sein. Dies bedeutet, daß wir nicht diejenigen Glieder auszurechnen brauchen, in denen anschaulich ein Teilchen mit der Schwerpunktskraft angeregt wird und mit der Austauschkraft in den Grundzustand zurückkehrt und umgekehrt.

Wir bekommen also, indem wir das Matrixelement $S_p^{p'} + \bar{U}_p^{p'}$ (Schwerpunktsenergie + fiktives Potential) mit $s_p^{p'}$ bezeichnen:

$$\begin{aligned} S^{(2)} = & \frac{1}{2} \frac{M}{\hbar^2 \alpha} \sum_{p, n}^{\text{bes.}} \sum_{p', n'}^{\text{unbes.}} \frac{s_p^{p' n'} (c_4 s_{p n}^{p' n'} - c'_4 s_{p n}^{n' p'})}{p + n - p' - n'} \\ & + \frac{M}{\hbar^2 \alpha} \sum_{p, m, l}^{\text{bes.}} \sum_{p'}^{\text{unbes.}} \frac{c_5 s_p^{m p'} s_{p' l}^{l p} + c'_5 s_p^{p'} S_{p'}^p}{p - p'} \\ & - 4 \frac{M}{\hbar^2 \alpha} \sum_p^{\text{bes.}} \sum_{p'}^{\text{unbes.}} \frac{|\bar{U}_p^{p'}|^2}{p - p'} - \frac{2M}{\hbar^2 \alpha} \sum_p^{\text{bes.}} \sum_{p'}^{\text{unbes.}} \frac{c_6 s_p^{n p'} s_p^{p'}}{p - p'}. \end{aligned}$$

Wenn wir für den Spin-Ladungsanteil der Kraft 1 setzen, bekommen wir für die noch unbestimmten Koeffizienten:

$$\begin{aligned} c_4 &= 16, & c'_5 &= 4, & c_6 &= 4. \\ c'_4 &= 4, & c_5 &= 4, \end{aligned}$$

Die Ausrechnung der Summen ist sehr einfach, da mit s nur Übergänge stattfinden können, in denen die Gesamtquantenzahl um 2 geändert wird. Wir führen also die Berechnung nicht im einzelnen vor, sondern geben nur das Endergebnis an. Dieses lautet für ${}^4_2\text{He}$: $S^{(2)} = -\frac{3}{16} \frac{\hbar^2 \alpha}{M}$.

$S^{(2)}$ ist also hier von der Größenordnung etwa viermal so groß wie die Coulomb-Energie erster Ordnung. Für ${}^{16}_8\text{O}$ dagegen würde $S^{(2)}$ klein gegen die Coulomb-Energie erster Ordnung sein. $S^{(2)}$ ist deshalb in diesem Falle weggelassen worden.

Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg, auf dessen Anregung diese Untersuchung geschah, gebührt mein herzlicher Dank für sein ständiges Interesse während der Durchführung. Ganz besonders möchte ich auch Herrn Dr. H. Euler danken für seine wertvolle Hilfe.

Über die innere Reibung von Holz.

Von F. Krüger und E. Rohloff.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1938.)

Es wurde das logarithmische Dekrement der Schwingungsdämpfung für verschiedene Holzarten (Fichte, Ahorn, Kiefer, Eiche) einerseits bei Transversalschwingungen und Frequenzen zwischen 10 bis 700 Hz, andererseits bei Longitudinalschwingungen und Frequenzen zwischen 2000 bis 10000 Hz bestimmt. Das auf die Amplitude Null extrapolierte logarithmische Dekrement erwies sich für beide Arten der Schwingungen in den angewandten Frequenzintervallen als frequenzunabhängig. Das steht in Übereinstimmung mit der Theorie für die innere Reibung fester Körper von Boltzmann. Das logarithmische Dekrement ergab sich als am kleinsten für Fichtenholz, in zunehmender Reihe größer für Ahorn-, Kiefern- und Eichenholz. Für Stäbe, die senkrecht zur Faserrichtung geschnitten waren, war das Dekrement 3,5mal größer als für solche parallel zur Faserrichtung geschnittenen. Überziehen der Stäbe mit Ahornlack ergab eine Erhöhung des Dekrements um etwa 40%. Ein mit Wasser während 12 Stunden getränkter Stab ergab ein um 75% erhöhtes Dekrement. In Übereinstimmung mit der für das logarithmische Dekrement hier gefundenen Reihe der Hölzer wird für Resonanzböden in erster Linie Fichten- und Ahornholz als am geeignetsten für Resonanzböden von Musikinstrumenten benutzt, da bei ihnen die Energieverluste durch innere Reibung am kleinsten sind.

Die innere Reibung von Holz ist bisher noch fast gar nicht untersucht worden, jedenfalls nicht in Abhängigkeit von der Art des Holzes. Alle bisherigen Untersuchungen über die innere Reibung fester Körper erstrecken sich fast ausschließlich auf Metalle. Dabei soll hier die innere Reibung gemeint sein, die einer reversiblen Verschiebung der Teile im Innern der Metalle gegeneinander entspricht, nicht die Reibung, wie sie beim Fließen stark gedrückter Metalle auftritt. Die Messungen ergeben dabei zunächst den Wert des logarithmischen Dekrements infolge der Dämpfung. Die weitere Berechnung des Koeffizienten der inneren Reibung ist in den bisher vorliegenden Theorien noch keineswegs eindeutig geklärt. Während in der Theorie von Voigt¹⁾ und der daran anschließenden von Honda und Konno²⁾ ein Ansatz gemacht wird, der in Analogie zu dem bei der inneren Reibung der Flüssigkeiten steht, geht Boltzmann³⁾ bei seiner Theorie von der Voraussetzung der elastischen Nachwirkung aus. Nach der ersten Theorie ergibt sich der Koeffizient der inneren Reibung proportional der Schwingungsdauer der für die Untersuchung angewandten Schwingung, nach der

¹⁾ W. Voigt, Ann., ganze Folge 283, 671, 1892. — ²⁾ K. Honda u. S. Konno, Phil. Mag. (6) 42, 115, 1921. — ³⁾ L. Boltzmann, Pogg. Ann., Ergänzungsband 7, 624, 1876.

Boltzmannschen Theorie dagegen ist der Koeffizient der inneren Reibung unabhängig von der Frequenz. Wie schon Voigt gezeigt hat, erweist sich bei einigen Materialien seine Theorie, bei anderen dagegen die Theorie von Boltzmann als erfüllt, während bei noch anderen eine Frequenzabhängigkeit gefunden wird, die einem Mittelwert aus den beiden Theorien entspricht.

Unter diesen Umständen wird es geraten sein, sich vorläufig in den Resultaten der Messungen auf die Wiedergabe des logarithmischen Dämpfungsdekrementes zu beschränken und die Berechnung des Koeffizienten der inneren Reibung einer späteren exakten Theorie zu überlassen.

Bei der vorliegenden Arbeit erscheint das um so mehr als angebracht, als ihr hauptsächlichster Zweck die Bestimmung der Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes des Holzes von der Verschiedenheit der Holzarten ist. Diese Größe dürfte nämlich von ausschlaggebender Bedeutung sein in all den Fällen, in denen Holz als Resonanzkörper in Musikinstrumenten verwandt wird. Denn es ist klar, daß ein erheblicher Teil der zu der Erregung der Schwingungen des Musikinstrumentes aufgewandten Energie in nutzlose Wärme verwandelt wird, wenn die innere Reibung des benutzten Holzes groß ist. Dieser Teil geht dann für die Ausstrahlung des Instruments in Form von Schallwellen verloren. Schon aus diesem Grunde wird die Wahl des Holzes für die Resonanzböden von Musikinstrumenten in Rücksicht auf die innere Reibung des verwandten Holzes wichtig sein. Man wird also die Eignung des Holzes für diesen Zweck durch die vorausgehende Untersuchung seiner inneren Reibung feststellen können. Um hierfür eine Grundlage zu gewinnen, ist zunächst an einer Anzahl verschiedener Hölzer das logarithmische Dekrement bei Schwingungen verschiedener Frequenz, und zwar für Transversalschwingungen zwischen 10 bis 700 Hz, für Longitudinalschwingungen zwischen 2000 bis 10000 Hz bestimmt worden, also für das Intervall, das hauptsächlich für Musikinstrumente von Bedeutung ist.

Apparatur.

a) *Apparatur für transversale Schwingungen* (Fig. 1). Das Licht einer Bogenlampe fällt durch einen schmalen Spalt, dann durch eine Linse auf einen kleinen Spiegel, der am Ende des zu untersuchenden Stabes angeklebt ist. Der Stab ist mit dem anderen Ende in einen festen Block eingespannt. Der Lichtstrahl fällt dann von dem Spiegel, durch eine Zylinderlinse punktförmig vereinigt, auf einen Photopapierstreifen, der auf eine Trommel gespannt ist, die sich dreht. Der Abstand Spiegel—Film beträgt etwa 2 m. Wird der Stab angeschlagen oder (bei höheren Frequenzen besser angerissen),

so wird auf dem Photopapier die gedämpfte Stabschwingung aufgezeichnet. Durch Ausmessen dieser Aufnahmen erhält man dann das logarithmische Dämpfungsdekrement. Mißt man die Amplitude A und nach zehn Schwingungen die Amplitude B , so ist das logarithmische Dämpfungsdekrement

$$\delta = \frac{\log A - \log B}{10}.$$

Um auch die Frequenz genau bestimmen zu können, fiel ein Teil des durch den Spalt tretenden Lichtes auf einen Spiegel, der an der einen Zinke einer

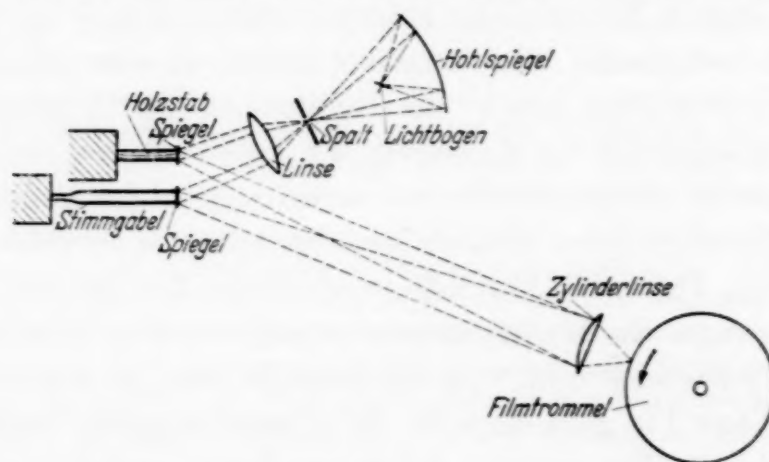


Fig. 1. Anordnung für Transversalschwingungen.

Stimmgabel von 64 Hz angebracht war. Das von ihm reflektierte Licht fiel ebenfalls durch eine Zylinderlinse auf das Photopapier und registrierte die Stimmgabelschwingungen.

Wie aus der Arbeit von Bennewitz und Rötger¹⁾ hervorgeht, ist bei den hier benutzten Frequenzen und Stabdicken die Dämpfung infolge der Luftreibung zu vernachlässigen.

b) Apparatur für longitudinale Schwingungen (Fig. 2). Der zu untersuchende Stab wird in der Mitte zwischen zwei Schneiden festgeklemmt. An den beiden Enden ist ein dünnes Eisenblättchen aufgeleimt. Gegenüber dem einen Ende befindet sich ein Elektromagnet, der von einem Sender gespeist wird. Gegenüber dem anderen Ende befindet sich ebenfalls ein Elektromagnet, der über einen Verstärker mit einem Milliamperemeter verbunden ist. Die durch den Sender hervorgerufenen Stärkeschwankungen des ersten Elektromagneten ziehen das Eisenblättchen des einen Stabendes in demselben Rhythmus an, wodurch der Stab in Schwingungen gerät. Das Eisenblättchen an dem anderen Stabende induziert in demselben

¹⁾ K. Bennewitz u. H. Rötger, Phys. ZS. **37**, 584, 1936.

Rhythmus im zweiten Elektromagneten Ströme, die verstärkt werden und in einem Hitzdrahtmilliamperemeter ein Maß für die Stabamplituden geben. Als Frequenzmesser diente der sogenannte „Frequenzanzeiger“ der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, der in mehreren Stufen Frequenzen bis 200, bis 600, bis 2000, bis 6000, bis 20000 und bis 60000 Hz zu messen gestattet. Die Meßgenauigkeit in bezug auf das Dekrement δ nach untenstehender Formel beträgt in den hier benutzten Stufen von

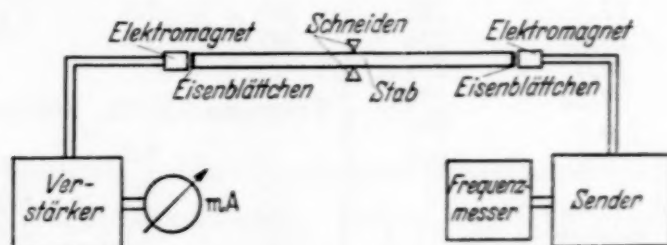


Fig. 2 Anordnung für Longitudinalschwingungen.

2000, 6000 und 20000 Hz etwa 4 bis 5%. Es wurde dann mit dieser Vorrichtung die Resonanzkurve einer Eigenfrequenz der Longitudinalschwingungen des Stabes aufgenommen, und zwar in der Regel der Grundfrequenz, in einzelnen Fällen auch die einer höheren Eigenfrequenz. Trägt man diese Kurve graphisch auf, indem man als Abszisse die Frequenz und als Ordinate das Quadrat des Milliamperemeter-Ausschlags wählt, so erhält man aus der Halbwertsbreite der Kurve in bekannter Weise das Dekrement zu

$$\delta = \pi \frac{\text{Halbwertsbreite}}{\text{Resonanzfrequenz}}.$$

Messungen.

a) *Messungen bei transversalen Schwingungen.* Es wurden Stäbe von Fichte, Ahorn, Kiefer, Eiche untersucht. Die Stäbe waren etwa 20 mm breit, etwa 4 mm stark in der Schwingungsebene und je nach der Frequenz 50 cm bis 6 cm lang. Bei 50 cm Länge betrug die Frequenz etwa 10 Hz, bei 6 cm Länge etwa 700 Hz, natürlich für die einzelnen Holzarten verschieden. Die Stäbe waren durch etwa halbjähriges Lagern im Zimmer gut getrocknet. Die verschieden langen Stäbe waren durch Verkürzen des ursprünglichen längsten Stabes mit der niedrigsten Frequenz hergestellt.

Es wurden zunächst Stäbe untersucht, deren Längsrichtung mit der Faserrichtung übereinstimmt. Für Ahorn mögen hier die genauen Messungen der Photoaufnahmen als Beispiel folgen. Für die anderen Hölzer wird nur das logarithmische Dämpfungsdekrement angegeben werden.

Tabelle 1. Ahorn.

Anzahl der Schwingungen	Gemesene doppelte Amplitude in mm	Gemittelte doppelte Amplitude in mm	Natürliches logarithmisches Dämpfungsdekrement	Anzahl der Schwingungen	Gemesene doppelte Amplitude in mm	Gemittelte doppelte Amplitude in mm	Natürliches logarithmisches Dämpfungsdekrement
Frequenz 15,5 Hz. Zeichen in Fig. 3: •.				50	6,0	7,0	288
0	27,0	23,5	0,0300	60	4,5	5,25	288
10	20,0	17,5	288	70	3,4	3,95	310
20	15,0	13,15	286	80	2,5	2,95	278
30	11,3	10,0	262	90	1,9	2,2	274
40	8,7	7,65	276	Frequenz 356 Hz. Zeichen in Fig. 3: ×.			
50	6,6	5,8	278	0	8,7	7,55	0,0307
60	5,5	4,4	275	10	6,4	5,55	309
70	3,8			20	4,7	4,1	295
Frequenz 84 Hz. Zeichen in Fig. 3: +.				30	3,5	3,05	297
0	30,2	26,1	0,0317	40	2,6		
10	22,0	19,1	306	Frequenz 552 Hz. Zeichen in Fig. 3: *.			
20	16,2	14,05	309	0	24,5	20,25	0,0426
30	11,9	10,4	313	10	16,0	13,6	357
40	8,7	7,55	307	20	11,2	9,55	349
50	6,4	5,6	288	30	7,9	6,8	326
60	4,8	4,2	288	40	5,7	4,95	306
70	3,6	3,15	288	50	4,2		
80	2,7			Frequenz 665 Hz. Zeichen in Fig. 3: □.			
Frequenz 153 Hz. Zeichen in Fig. 3: ○.				0	14,0	11,6	0,0420
0	26,2	22,7	0,0311	10	9,2	7,7	395
10	19,2	16,6	288	20	6,2	5,25	366
20	14,4	12,5	307	30	4,3	3,7	327
30	10,6	9,3	281	40	3,1		
40	8,0	7,0	288				

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Die Kurven zeigen, daß das Dekrement mit der Amplitude ansteigt. Dazu ist folgendes zu sagen. Belastet man zwei verschieden lange Stäbe gleich, so sind die Ausschläge bekanntlich proportional der dritten Potenz der Stablängen. Sollen also die kurzen Stäbe auf dem Photopapier die gleichen Amplituden zeigen wie die langen Stäbe, so müssen sie umgekehrt proportional der dritten Potenz ihrer Länge stärker angeschlagen werden. In demselben Verhältnis etwa, so zeigen die Kurven, steigt das Dekrement mit der Amplitude bei einem kurzen Stab schneller an als bei einem langen. Dies gilt also, wenn der kurze und der lange Stab denselben Ausschlag auf dem Photopapier zeigen. Reduziert man aber auf gleiche Anschlagsstärke der Stäbe, so steigt das Dekrement mit der Amplitude für alle Stablängen gleich an.

Die punktierten Linien (Fig. 3) zeigen die Extrapolation des logarithmischen Dämpfungsdekrement δ auf die Amplitude Null. Dies ergibt sich aus der Fig. 3 für alle gemessenen Frequenzen zu

$$\delta = 0,028 \text{ für Ahorn.}$$

Für die anderen Hölzer beträgt das auf die Amplitude Null extrapolierte logarithmische Dämpfungsdekrement für alle gemessenen Frequenzen zwischen 10 und 700 Hz:

$$\delta = 0,024 \text{ für Fichte,}$$

$$\delta = 0,029 \text{ für Kiefer,}$$

$$\delta = 0,034 \text{ für Eiche.}$$

Die auf die Amplitude Null extrapolierten Dekremente sind also materialabhängig, aber frequenzunabhängig. Fichte, das hauptsächliche Resonanzholz, hat also das kleinste Dekrement. An zweiter Stelle folgt dann Ahorn,

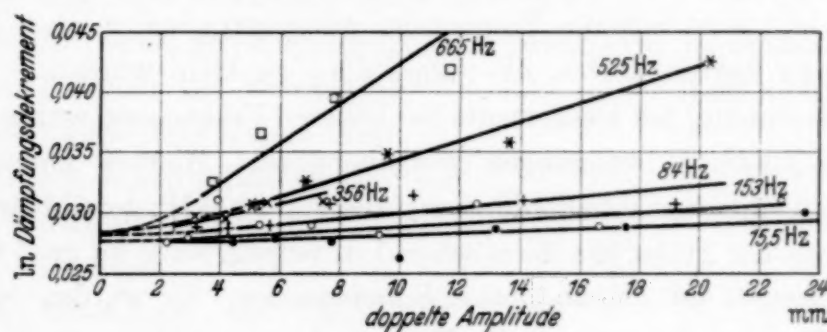


Fig. 3. Meßergebnisse der Transversalschwingungen bei Ahornholz.

das Bodenholz der Geige. Es handelt sich bei diesen Messungen um gewöhnliches Holz. Sicher wird gutes Geigenholz geringere Dekremente aufweisen.

Die Genauigkeit der Einzelmessungen beträgt $\pm 10\%$, wozu noch die Ungenauigkeit durch die Strukturungleichheit der Hölzer hinzukommt. Die Mittelung durch die Kurven verringert den Fehler natürlich. Es traten manchmal Energieabwanderungen in die Einspannvorrichtung auf. Sie konnten durch festeres Einspannen der Hölzer beseitigt werden. Ferner ergaben sich öfter Resonanzen mit Teilen des Experimentiertisches. Die sich dann in der Photoaufnahme zeigenden Schwebungen waren oft so schwach, daß sie nur bei genauem Ausmessen zu erkennen waren. Dies zeigt den Wert der photographischen Registrierung. Bei einer visuellen Beobachtung des Abklingens, etwa in einem Mikroskop, würde man diese Schwebungen nicht erkennen und folglich eine Erhöhung des Dekrements messen. Die Schwebungen konnten durch Beschweren des Tisches mit großen Gewichten beseitigt werden.

Um festzustellen, ob das Dämpfungsdekrement sich mit der Dicke des Stabes ändert, wurde die Dicke ein und desselben Stabes allmählich von 4 mm bis auf 1 mm vermindert. Außerdem wurde noch ein Stab von 10 mm Dicke gemessen. Das Dekrement blieb jedoch ungeändert, was auch zeigt, daß die Strahlungsdämpfung vernachlässigbar war.

Das Dekrement von Stäben, die senkrecht zur Faserrichtung geschnitten waren, war etwa 3,5mal größer.

Stäbe, die mit gewöhnlichem Ahornlack lackiert waren, zeigten eine Erhöhung des Dekrements um 40 %. Das Dekrement des Holzes wird also durch Lackierung erhöht, eine Erscheinung, die völlig damit übereinstimmt, daß Geigen durch starke Lackierung oft ihre Klanggüte verlieren.

Ein Stab, eine Nacht in Wasser gelegt, hatte am nächsten Tage ein um 75 % erhöhtes Dekrement.

Die Messungen des Dekrements mittels Transversalschwingungen konnten nicht bis zu höheren Frequenzen weitergetrieben werden, da bei den dann sehr kurzen Stäben die Amplituden zu klein wurden.

Die Bestimmung des Dekrements bei höheren Frequenzen wurde daher mittels Longitudinalschwingungen vorgenommen. Hierbei konnte als niedrigste Schwingungszahl allerdings erst die von 2000 Hz gewählt werden, weil die Länge der Stäbe, die dann schon 1 m betrug, sonst zu groß wurde.

b) Messungen bei longitudinalen Schwingungen. Es wurden bei verschiedenen Resonanzfrequenzen die Resonanzkurven aufgenommen.

Beispiel: Fichte.

Tabelle 2.

Milliamp.	(Milliamp.) ²	Frequenz in Hz	Milliamp.	(Milliamp.) ²	Frequenz in Hz
19,0	361	4785	56,0	3136	4854
27,0	729	4812	53,8	2894	4857
34,0	1156	4827	44,4	1971	4863
42,7	1823	4836	30,0	900	4878
53,3	2841	4845	20,4	416,2	4890

Die Messungen der Tabelle 2 sind in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Die Amplituden der longitudinalen Schwingungen betragen nur einige μ . Förster und Köster¹⁾ haben gezeigt, daß für solche kleinen Amplituden das Dekrement von der Amplitude unabhängig ist. Die so erhaltenen Werte entsprechen also den bei den Transversalschwingungen auf die Amplitude Null extrapolierten Werten.

¹⁾ F. Förster, ZS. f. Metallkunde **29**, 109, 1937; F. Förster u. W. Köster, ebenda **29**, 116, 1937.

Die Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm 10\%$, wozu dann noch die Ungenauigkeit durch die Strukturungleichheit der Hölzer kommt.

Die Messungen wurden zunächst an denselben Stäben von 1 m Länge vorgenommen, die auch für die Messungen mittels Transversalschwingungen benutzt waren.

Tabelle 3.

Material	Natürliches log. Dekrement für Longitudinalschwingungen	Natürliches log. Dekrement für Transversalschwingungen
Fichte	0,020	0,024
Ahorn	0,026	0,028
Kiefer	0,029	0,029
Eiche	0,037	0,034

Der Vergleich der hier erhaltenen Resultate mit den oben bei Transversalschwingungen erhaltenen zeigt Tabelle 3.

Die für beide Schwingungsarten so erhaltenen logarithmischen Dekremente stimmen also weitgehend, vor allem in der Reihenfolge, überein. Daß dies auch für höhere Frequenzen der Longitudinalschwingungen zutrifft, zeigen die folgenden Messungen.

Die Messungen für höhere Frequenzen wurden an Stäben gemacht, die quadratischen Querschnitt hatten, etwa 1×1 cm, und 1 m bis 20 cm lang waren. Die Frequenz betrug bei 1 m Länge etwa 2000 Hz, bei 20 cm Länge etwa 10000 Hz, natürlich für die einzelnen Holzarten verschieden wegen der Verschiedenheit der Schallgeschwindigkeit in den Hölzern¹⁾. Die Hölzer waren auch wieder gut getrocknet und parallel zur Faserrichtung geschnitten. Es wurden gelegentlich zwei bis drei Resonanzfrequenzen dicht nebeneinander gefunden, wie das auch schon Förster und Köster (l. c.) beobachtet haben. Dies führte zu verzerrten Resonanz-

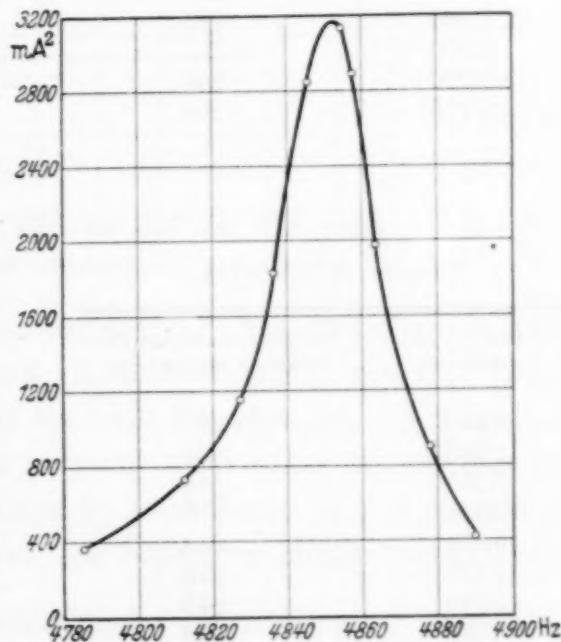


Fig. 4. Resonanzkurve für einen Stab aus Fichtenholz.

¹⁾ Siehe Handb. d. Phys. Bd. VIII, Artikel Lübecke, S. 647. Berlin, Julius Springer, 1927.

kurven, die nicht verwertbar waren. Der Grund für die Erscheinung dürfte nach Förster und Köster darin bestehen, daß die benutzten Stäbe in verschiedenen Richtungen unterschiedliche Werte des Elastizitätsmoduls besaßen, wie es bei Metallen beim Vorliegen einer Walztextur vorkommt, bei Hölzern natürlich durch die Faserstruktur bedingt sein dürfte. Durch geringfügige Veränderungen der Form oder durch Verkürzung der Stäbe ließ sich die störende Unregelmäßigkeit beheben.

Die Ergebnisse dieser Messungen an longitudinal schwingenden Stäben sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle 4. Fichte.

Resonanz- frequenz	Natürliches logarith- misches Dekrement
2 888	0,0239
2 951	214
3 801	192
4 852	214
5 872	214
6 570	258
7 390	185
8 500	267
10 020	248
10 775	264

Tabelle 5. Ahorn.

Resonanz- frequenz	Natürliches logarith- misches Dekrement
2317	0,0245
2362	260
2378	256
2429	245
3089	336
3148	236
4083	223
4188	240
4840	236
5069	270
6152	286
7528	257
9117	283

Tabelle 6. Kiefer.

Resonanz- frequenz	Natürliches logarith- misches Dekrement
2445	0,0257
2665,5	261
3255	246
3581	298
4393	243
5190	248
5790	245
7032	242
8885	261
9390	317

Tabelle 7. Eiche.

Resonanz- frequenz	Natürliches logarith- misches Dekrement
1921	0,0311
1941	324
2388	355
2531	342
2772	305
3462	327
3519	305
4282	311
5308	355
6610	298
6796	295
8380	327

Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigt Fig. 5.

Das Dekrement erweist sich also auch für diese höheren Frequenzen als von der Frequenz unabhängig. Die Mittelwerte für alle Longitudinalschwingungen sind:

Tabelle 8.

Material	Natürliches logarithmisches Dekrement	Material	Natürliches logarithmisches Dekrement
Fichte	0,023	Kiefer	0,026
Ahorn	0,026	Eiche	0,032

Von früheren Messungen der inneren Reibung des Holzes liegt einmal eine solche von Kimball und Lovell¹⁾ vor, aus deren Torsion-Biegungsschwingungsmessungen bei Frequenzen zwischen etwa 2 bis 200 Hz für Ahornholz sich das logarithmische Dekrement in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen als frequenzunabhängig zu 0,022 berechnet. Aus den

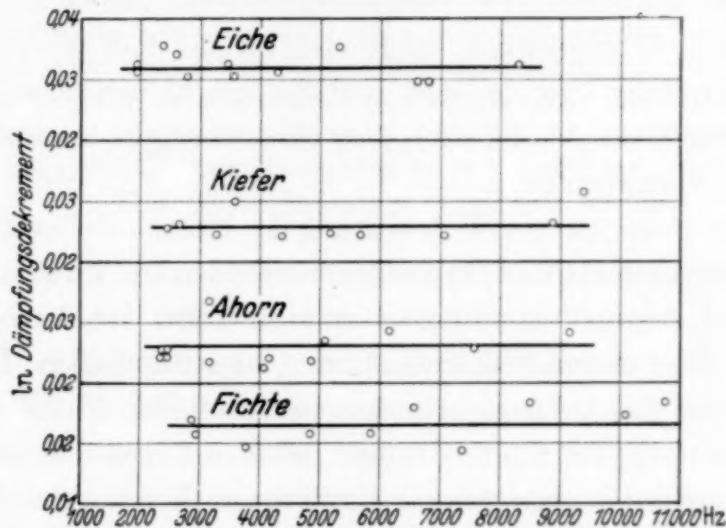


Fig. 5. Meßergebnisse für Longitudinalschwingungen.

Längs- und Biegungsschwingungsmessungen von Schmidt²⁾ ergibt sich das logarithmische Dekrement von einem Kiefernholzbalken von 4 m Länge bei Frequenzen zwischen etwa 30 bis 1800 Hz ebenfalls als frequenzunabhängig zu 0,034. Dieser Wert ist zwar etwas höher als der hier für Kiefernholz gefundene, weicht jedoch nicht stark davon ab und mag durch die Verschiedenheit der Dimensionen der benutzten Hölzer bedingt sein.

Diskussion.

Das Resultat, daß das logarithmische Dekrement bei den Hölzern unabhängig von der Frequenz ist, steht im Einklang mit der in der Einleitung erwähnten Theorie von Boltzmann, der die innere Reibung aus der elastischen Nachwirkung ableitet. Die Voigtsche Theorie ist damit nicht vereinbar. Nun ist einerseits von Bennewitz und Rötger³⁾, anderer-

¹⁾ A. L. Kimball u. D. E. Lowell, Phys. Rev. (2) **30**, 948, 1927. —

²⁾ R. Schmidt, Ingenieur-Archiv **5**, 352, 1934. — ³⁾ K. Bennewitz u. H. Rötger, Phys. ZS. **37**, 578, 1936.

seits von Zener¹⁾ eine Theorie entwickelt worden, nach der die innere Reibung fester Körper nach jenen Autoren in dem Massentransport durch Diffusion oder einer Energiegröße durch Wärmeleitung, nach diesem nur in der letzteren, in beiden Fällen aber in den durch sie bedingten irreversiblen Ausgleichvorgängen zwischen den Kompressions- und Dilatationsstellen der Schwingungen besteht. Bei Zugrundelegung dieser Theorie ergibt sich ein mehr oder weniger breites Maximum für eine bestimmte Frequenz, das bei einer Anzahl von Metallen auch experimentell gefunden wurde. Nach der Formel von Zener würde das Maximum bei Holz für dünne Stäbe wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Holzes bei Schwingungen von wenigen Hertz liegen, also weit unterhalb der hier angewandten Frequenzen. Dieser Einfluß der irreversiblen Wärmeleitung spielt also für die hier gemessenen Vorgänge der Dämpfung bzw. inneren Reibung des Holzes keine Rolle. Sie muß also anders bedingt sein, nach dem oben Gesagten am ehesten durch die elastische Nachwirkung.

In bezug auf die praktische Bedeutung der inneren Reibung des Holzes für die Verwendung der Hölzer für die Resonanzböden von Musikinstrumenten ist es zunächst gleichgültig, welches ihre eigentliche Ursache ist. Wichtig ist nur die Frequenzunabhängigkeit des logarithmischen Dämpfungsdekrementes und die Abhängigkeit desselben von der Natur des Holzes. Aus der Reihenfolge der Hölzer in den Tabellen 2 und 7 ergibt sich, daß in Rücksicht auf die Energieverluste durch innere Reibung bei den Schwingungen für Resonanzböden am besten Fichtenholz geeignet ist, dann Ahornholz, weniger gut Kiefernholz und am schlechtesten Eichenholz. In Übereinstimmung hiermit verwendet man in der Tat als Material für Resonanzböden einerseits Fichten-, andererseits Ahornholz.

Ob eine möglichst geringe innere Reibung des Holzes der Resonanzböden bei gleicher Holzart in der Tat den Unterschied in der Güte von Geigen oder anderen Musikinstrumenten mit bedingt, und wie groß etwa der durch innere Reibung verzehrte Energieanteil bei den Schwingungen ist, der dann für die Schallausstrahlung verloren geht, soll durch weitere Messungen an Musikinstrumenten selbst bestimmt werden.

Für die Überlassung des Frequenzanzeigers danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft).

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, 19. Mai 1938.

¹⁾ C. Zener, Phys. Rev. (2) **52**, 230, 1937; **53**, 90, 1938; C. Zener, W. Otis u. R. Nuckolls, ebenda (2) **53**, 100, 1938; C. Zener, ebenda (2) **53**, 582, 1938.

Über den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Auslösung von Elektronen und die Reflexion von Ionen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf Wolfram.

Von H. Paetow in Berlin-Charlottenburg und W. Walcher in Kiel.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1938.)

Die Zahl der beim Beschießen von Wolfram mit positiven Cs-Ionen ausgelösten Elektronen wird durch adsorbierte Schichten stark erhöht. Es wird gezeigt, daß nicht die durch die Adsorptionsschicht hervorgerufene Änderung der Austrittsarbeit für diesen Effekt verantwortlich zu machen ist, sondern daß zusätzliche Elektronen aus den Adatomen ausgelöst werden, auf deren Natur es dabei nicht ankommt, sofern sie überhaupt Elektronen zur Verfügung stellen können. Die Zahl der reflektierten Ionen ist ebenfalls stark abhängig von der Anwesenheit von Adsorptionsschichten. Hierfür ist die Austrittsarbeit der Oberfläche maßgebend. Der Mechanismus der Reflexion kann mit dem der Oberflächenionisation verglichen werden.

1. Einleitung. Die Arbeiten, die das Problem der Auslösung von Elektronen und der Reflexion von Ionen beim Auftreffen von positiven Ionen auf Metalle behandeln¹⁾, befassen sich meist mit der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der ausgelösten bzw. reflektierten Teilchen oder mit der Abhängigkeit ihrer Menge von der Energie der auffallenden Teilchen. In allen Arbeiten wird dabei beobachtet, daß diese Größen stark von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig sind, ohne daß jedoch nähere Angaben darüber gemacht werden. Koch²⁾ hat zum ersten Male die Veränderung der Elektronenauslösung und Ionenreflexion beim *Aufbau* einer Alkalischicht festgestellt. In der vorliegenden Arbeit wird in systematischer Weise der Einfluß von Adatomen und Oberflächenverbindungen auf die genannten Erscheinungen untersucht.

2. Versuchsanordnung und Meßverfahren. Durch eine große Reihe von Untersuchungen ist das Problem „Caesium auf Wolfram“ geklärt worden³⁾. Deshalb sind bei den im folgenden beschriebenen Versuchen Wolfram als zu beschießendes Metall und Caesiumionen als auftreffende Teilchen gewählt worden. Wolfram bietet den Vorteil, daß es durch Glühen

¹⁾ Siehe z. B. A. L. Klein, Phys. Rev. **26**, 800, 1925; W. J. Jackson, ebenda **28**, 524, 1926; M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 382, 1930; P. B. Moon, Proc. Cambr. **27**, 570, 1931; M. Healea u. E. L. Chaffee, Phys. Rev. **49**, 925, 1936; W. Veith, Ann. d. Phys. **29**, 189, 1937. — ²⁾ J. Koch, ZS. f. Phys. **100**, 685—701, 1936. — ³⁾ Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung J. H. de Boers, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937; im folgenden nur als de Boer zitiert.

bei sehr hohen Temperaturen gereinigt werden kann, und Caesiumionen sind mit der von Koch¹⁾ angegebenen Form einer Glühanode besonders vorteilhaft herzustellen.

Der gesamte Versuchsaufbau ist von Koch (l. c.) übernommen; er ist in der angeführten Arbeit von Koch sehr eingehend beschrieben. Fig. 1 zeigt das Versuchsrohr. Die von der Anode A emittierten Cs^+ -Ionen werden durch das Gitter G_1 auf eine Spannung E_i beschleunigt und gelangen nach dem Durchtritt durch das auf gleichem Potential liegende Gitter G_2 in das Radialfeld eines Zylinderkondensators, in dem sie einen Bogen von $\pi/\sqrt{2}$

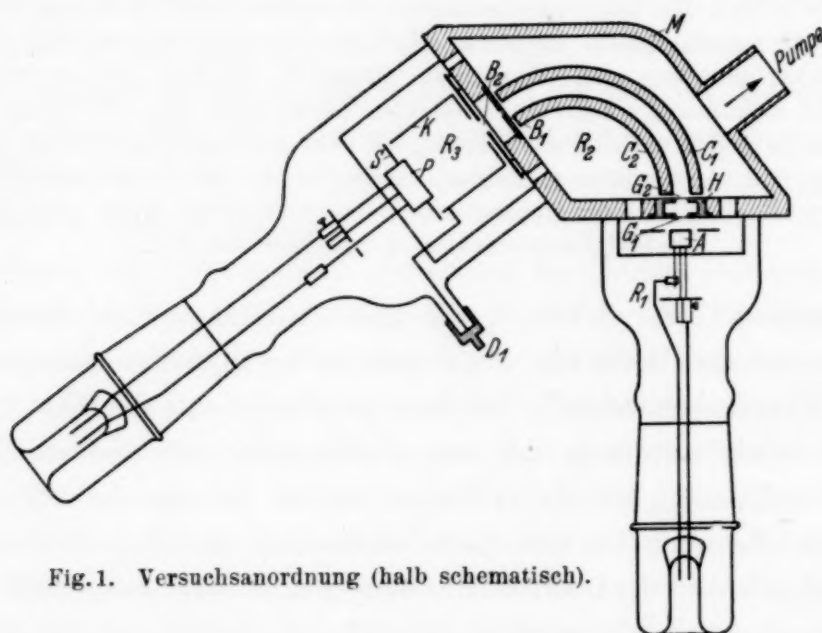


Fig. 1. Versuchsanordnung (halb schematisch).

durchlaufen. Dieser Zylinderkondensator hat den Zweck, die aus der Anode verdampfenden Neutralteilchen von der Wolframoberfläche, an der gemessen werden soll, fernzuhalten und durch seine fokussierende Wirkung unnötigen Intensitätsverlust zu vermeiden. Beim Austritt aus diesem Kondensator wird durch die Blenden B_1 und B_2 aus dem Ionenbündel ein Teil ausgeblendet, der auf die Wolframfolie P fällt. Durch Anlegen positiver oder negativer Spannungen zwischen den Nickelkäfig K und die Wolframfolie wird der von dort ausgelöste Elektronenstrom bzw. der reflektierte Ionenstrom gemessen.

Fig. 2 gibt ein Beispiel für den Strom zum Käfig i_K als Funktion der Käfigspannung E_K . Dabei ist, wie auch in allen folgenden Darstellungen, der Käfigstrom i_K in Prozenten des primär auftreffenden Ionenstromes i^+ aufgetragen, da i_K sich immer streng proportional zu i^+ ergab.

¹⁾ J. Koch, ZS. f. Phys. **100**, 669—684, 1936.

Bei hohen negativen Werten von E_K (vgl. Fig. 2) gelangen nur Ionen zum Käfig, der dabei gemessene Stromwert gibt die Gesamtheit der reflektierten Ionen, im folgenden kurz die Ionenreflexion R genannt, wieder. Geht man zu positiveren Werten von E_K über, so können von den ausgelösten Elektronen erst die schnellen, dann die langsamen zum Käfig kommen; der Betrag des Käfigstromes wird kleiner und geht bei irgendeinem Spannungswert durch Null. Bei wachsender positiver Spannung E_K werden erst die langsamen, dann die schnelleren Ionen abgebremst, der jetzt entgegengesetzt gerichtete Strom steigt an, bis nur noch die Gesamtheit der ausgelösten Elektronen, im folgenden die Elektronenauslösung A genannt, den Käfig erreicht.

Man sieht, daß der Hauptteil der reflektierten Ionen Energien zwischen 0 und 40 Volt und die meisten der ausgelösten Elektronen Energien zwischen

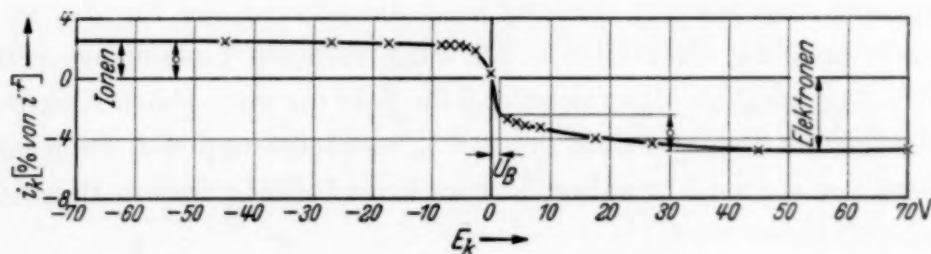


Fig. 2. Käfigstrom i_K in % des auf die W-Fläche treffenden Ionenstromes i^+ als Funktion der Spannung zwischen Folie und Käfig.
 U_B = Berührungsspannung.

0 und 20 Volt besitzen¹⁾. Diese aus Fig. 2 ersichtliche Verteilung der reflektierten Ionen bzw. Elektronen ist in allen hier untersuchten Fällen ähnlich gefunden worden. Bei der Mehrzahl der im folgenden beschriebenen Messungen wurde daher die Elektronenauslösung lediglich durch Messung des Käfigstromes i_K bei einer Käfigspannung $E_K = +60$ Volt, die Ionenreflexion bei einer Spannung $E_K = -60$ Volt gemessen.

Aus der Energieverteilungskurve Fig. 2 kann auch das Kontaktpotential (U_B) zwischen Auffangplatte und Käfig entnommen und damit die Änderung der Austrittsarbeit der Wolframfläche während des Versuches verfolgt werden. Ist nämlich die elektrische Feldstärke im Innern des Käfigs Null, so müssen alle Teilchen, also alle ausgelösten Elektronen und alle reflektierten Ionen zum Käfig gelangen, der Käfigstrom ist dann gleich

¹⁾ Die Anwesenheit einer ins Gewicht fallenden Menge schneller Teilchen (von etwa Primärgeschwindigkeit) ist nach allem bisher bekannten nicht zu vermuten und konnte auch nicht festgestellt werden. Irgendeine Andeutung von Geschwindigkeitsgruppen (W. Veith, l. c.) konnte in keinem der beschriebenen Fälle beobachtet werden.

der Differenz zwischen dem Strom der reflektierten Ionen und dem der ausgelösten Elektronen. Im allgemeinen wird dieser Stromwert (vgl. Fig. 2) nicht beim Nullwert der äußeren Spannung erreicht werden; die äußere Spannung, die angelegt werden muß, um ihn zu erzielen, d. h. also, um das Feld im Käfig Null zu machen, ist gerade entgegengesetzt gleich dem Wert der Berührungsspannung. Für den Fall der Fig. 2 ergibt sich z. B. ein Wert von ungefähr $U_B = +1,2$ Volt, das bedeutet, daß in diesem Falle die Austrittsarbeit der Wolframfläche um 1,2 Volt kleiner als die der Nickelfläche war.

3. *Die Elektronenauslösung.* Die im Hochvakuum bei etwa 1500° K mehrere Stunden lang ausgeglühte Folie wurde mit einem gleichmäßigen Cs^+ -Ionenstrom von konstanter Geschwindigkeit ($E_i = 500$ Volt) längere Zeit stetig beschossen und dabei die Elektronenauslösung¹⁾ laufend verfolgt. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt die Kurve 1 der Fig. 3a, wo die Elektronenauslösung als Funktion der aufgetroffenen Ionenmenge (Strom \times Zeit)²⁾ dargestellt ist. Man sieht, daß die Zahl der ausgelösten Elektronen bei fortgesetztem Ionenbeschuß von 2,6% anwächst und sich dann einem Grenzwert von etwa 4,6% nähert, der auch bei beliebig langem Beschießen nicht überschritten wird.

Von diesem Grenzwert aus kann man sehr leicht wieder den Anfangszustand ($A = 2,6\%$) erreichen, indem man die Folie einen Augenblick lang auf etwa 1300° K hochheizt. Macht man während dieses Versuches den Käfig negativ gegen die Folie, und legt in den Stromkreis ein ballistisches Galvanometer, so zeigt dieses im Moment des Hochheizens einen Stromstoß an.

Diese Ergebnisse wurden schon von Koch erzielt und in folgender Weise gedeutet: Während des Ionenbeschusses bildet sich auf der Oberfläche eine Cs-Adsorptionsschicht, die eine Erhöhung der Elektronenauslösung hervorruft. Von einer bestimmten Bedeckung ab ändert sich der Zustand dieser neu gebildeten Oberfläche nicht mehr, die Elektronenauslösung bleibt konstant. Beim Hochheizen der Folie wird diese Schicht heruntergedampft und damit die Fläche wieder in den Ausgangszustand versetzt. Bei der Verdampfung verläßt ein Teil der adsorbierten Teilchen die Oberfläche als Ionen und erzeugt den ballistischen Ausschlag im äußeren

¹⁾ Die gleichzeitig gemachten Beobachtungen über die Ionenreflexion werden im Abschnitt 4 beschrieben. — ²⁾ Die Menge der reflektierten Ionen ist abgezogen.

Kreis. Koch schloß aus seiner Kurve, daß dieser „Endzustand“ der Fläche bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,1$ eintritt¹⁾.

Da nun bekannt ist, daß an Wolfram adsorbierter Sauerstoff erst bei Temperaturen von über 1800°K genügend verdampft, wurde zunächst die Wolframfläche einer Reinigung bei 2000°K unterzogen. Jeweils nach

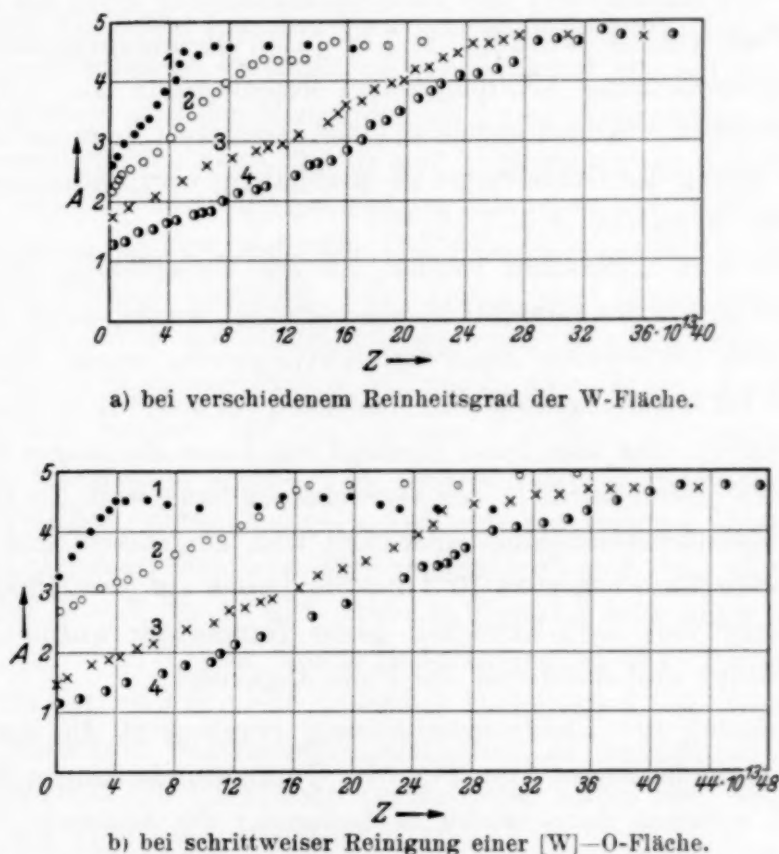


Fig. 3. Elektronenauslösung als Funktion der Zahl der auf 1 cm^2 aufgetroffenen Ionen bei verschiedenen Zuständen der Oberfläche.
4 reine W-Fläche, 3, 2, 1 steigende Sauerstoffbedeckung ($\Theta < 1$);
Abszisse: Z = Zahl der insgesamt aufgetroffenen Ionen pro cm^2 ;
Ordinate: A = Elektronenauslösung in % des aufgefallenen Ionenstroms;
Beschleunigungsspannung $E_i = 500$ Volt.

einigen Stunden Glühens wurde die Elektronenauslösung gemessen; dabei ergaben sich nacheinander die Kurven 2, 3 und 4 der Fig. 3a. Jede dieser Kurven war in sich reproduzierbar, wie es oben schon von Kurve 1 beschrieben wurde. Die Kurve 4 entspricht einem gewissen Endzustand der

¹⁾ Die Kurve 1 der Fig. 3b entspricht in ihren experimentellen Voraussetzungen genau der von Koch (l. c.) veröffentlichten Kurve. Zwar wird der „Endzustand“ auch hier bei einem ähnlich niedrigen Abszissenwert erreicht, doch ist bei Koch zu Beginn des Versuchs die Elektronenauslösung negativ (umgekehrte Stromrichtung von i_K !). Dieses letztere Verhalten wurde von uns niemals beobachtet und erscheint uns unverständlich.

Oberfläche, denn auch nach beliebig langem Glühen erhielt man immer wieder dieselbe Kurve. Man muß daher annehmen, daß in diesem Falle die Oberfläche den unter den herrschenden Versuchsbedingungen größtmöglichen Reinheitsgrad erreicht hat.

Aus Fig. 3a läßt sich für fortschreitende Reinigung der Fläche folgendes ablesen: 1. Der Anfangswert der Elektronenauslösung sinkt bis auf einen kleinsten Wert von $A = 1,2\%$. 2. Für jeden Reinigungszustand steigt die Elektronenauslösung bei dauerndem Ionenbeschuß an und mündet bei um so größeren Abszissenwerten in einen Grenzwert, je reiner die Fläche ist. 3. Der Betrag des Grenzwertes ist unabhängig vom Reinigungszustand innerhalb der Meßfehler $A = 4,7\%^1$.

Es sollte nun untersucht werden, ob die Verschiebung der Kurven von 1 nach 4 in Fig. 3a tatsächlich, wie vermutet wurde, durch Reinigung der Fläche von *adsorbiertem Sauerstoff* hervorgerufen wurde. Dazu wurde zunächst die Folie durch gründliches Ausheizen bei 2000°K in einen solchen Zustand gebracht, daß man beim Beschuß mit Ionen die Kurve 4 (Fig. 3a) erhalten hätte. Dann wurde in das Versuchsrohr Sauerstoff, der in üblicher Weise aus Kaliumpermanganat entwickelt war, eingelassen und die Folie in dieser Atmosphäre von etwa 10^{-3} mm Hg Druck auf etwa 1300°K hochgeheizt. Einige Zeit nach Erreichen dieser Temperatur wurde der Sauerstoff abgepumpt und dann erst die Folie abgekühlt.

Die Messung der Elektronenauslösung ergab jetzt die der Kurve 1 der Fig. 3a ähnliche Kurve 1 der Fig. 3b. Durch stundenlanges Hochheizen auf 2000°K konnten dann wieder nacheinander die Zustände 2, 3 und 4 (vgl. Fig. 3b) erzeugt werden, wobei 4 wieder als nicht zu unterschreitender Grenzwert auftrat.

Bei dem kurzzeitigen Glühen der W-Fläche in Sauerstoff war eine mindestens teilweise Bedeckung mit Sauerstoffatomen bzw. Ionen ($0 < \Theta < 1$) entstanden²). Eine solche Schicht beginnt aber bei 1500°K ganz langsam zu verdampfen und bei Temperaturen über 1800°K wird die Verdampfung so kräftig, daß nach Stunden die Oberfläche praktisch frei von Sauerstoff wird. Damit ist also gezeigt, daß die Kurven 4, 3, 2, 1 der Fig. 3a und 3b nacheinander einer reinen W-Fläche und einer sauerstoffbedeckten Fläche von wachsendem Bedeckungsgrad zuzuschreiben sind.

Zunächst soll nun die Kurve 4, die ja dem Beschuß einer reinen W-Fläche entspricht, näher betrachtet werden. Die reine Fläche gibt eine Elektronenauslösung von $A = 1,2\%$. Bei fortdauerndem Beschuß steigt der Wert A

¹) Absoluter Meßfehler etwa $0,05\%$. — ²) de Boer, S. 104 ff.

an, er erreicht einen Grenzwert von $A = 4,7\%$ bei einem Abszissenwert, der einer Gesamtzahl von 3 bis $4 \cdot 10^{14}$ auf einen cm^2 aufgetroffenen Teilchen entspricht. Da eine monoatomare Cs-Schicht auf Wolfram etwa 3 bis $5 \cdot 10^{14}$ Cs-Teilchen pro cm^2 enthält¹⁾, scheint die Erreichung des Grenzwertes der Elektronenauslösung durch den Aufbau einer monoatomaren Schicht ($\Theta = 1$) bedingt zu sein. Nun muß man aber annehmen, daß die Kurve 4 der Fig. 3 auf folgende Weise zustande kommt. Die auf die reine W-Fläche auftreffenden Cs-Ionen bleiben zunächst alle auf der Oberfläche sitzen (abgesehen von der Menge der als Ionen reflektierten Teilchen, die aber gemessen werden kann und in den Abszissenwerten der Fig. 3 bereits abgezogen ist) und bauen eine Schicht von Adatomen auf. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad ändern sich die Oberflächeneigenschaften so, daß die Elektronenauslösung anwächst. Je größer der Bedeckungsgrad wird, desto geringer wird die Bindungsenergie für ein neu hinzukommendes Teilchen, und es ist wahrscheinlich, daß nicht mehr alle auffallenden Teilchen haften bleiben, sondern daß ein gewisser Bruchteil als neutrale Teilchen wieder die Oberfläche verläßt. Zu diesen hinzu kommen noch die zerstäubten Teilchen, deren Menge jedoch nur ein geringer Prozentsatz der auftreffenden Ionenmenge sein dürfte. Demnach muß man also annehmen, daß der bei $Z = 3$ bis $4 \cdot 10^{14}$ erreichte Zustand konstanter Elektronenauslösung ($A = 4,7\%$) bei einem Bedeckungsgrad $\Theta < 1$ eintritt, wobei zu vermuten ist, daß Θ nicht *wesentlich* kleiner als 1 ist. Dieser Zustand konstant bleibender Oberflächeneigenschaften ist dadurch charakterisiert, daß die Zahl der die Oberfläche verlassenden Ionen und Neutralteilchen gleich ist der Zahl der auftreffenden Ionen.

Es war nun naheliegend, auf der W-Fläche auf andere Weise eine monoatomare Cs-Schicht zu erzeugen und die Eigenschaften einer solchen Oberfläche mit denen der im bisherigen Versuch entstandenen zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde in einem Ansatz des Versuchsrohres Cs-Dampf entwickelt und dieser in den Raum, in dem sich die reine Folie befand, hinüberdestilliert. Die Folie wurde dann einige Zeit dem Cs-Dampfdruck bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Dabei wurde durch eine Reihe von Versuchen über die thermische Elektronenemission der Fläche der Adsorptionsvorgang verfolgt und der Zustand der monoatomaren Bedeckung festgestellt²⁾. Dann wurde der Cs-Dampf wieder mit flüssiger Luft ausgefroren.

Diese Oberfläche zeigte nun sofort beim Beginn des Ionenbeschusses die auf den Grenzwert $A = 4,7\%$ erhöhte Elektronenauslösung und dieser

¹⁾ J. B. Taylor u. J. Langmuir, Phys. Rev. **44**, 423—458, 1933. —

²⁾ Vgl. z. B. J. Langmuir, Industr. Engng. Chem. **22**, 390, 1930.

Wert änderte sich bei beliebig langem Beschießen nicht. Nach kurzem Hochglühen, bei dem im ballistischen Galvanometer des äußeren Kreises ein Stromstoß auftrat, sank die Elektronenauslösung wieder auf den Wert $A = 1,2\%$ der reinen Fläche. Damit ist also erwiesen, daß der beim Beschießen mit Ionen erreichbare Endzustand der Oberflächenbedeckung sehr nahe an $\Theta = 1$ herankommen muß.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Elektronenauslösung nicht eine Funktion der Austrittsarbeit sein kann, da sowohl eine Sauerstoffadsorptionsschicht, die die Austrittsarbeit erhöht, als auch eine Cs-Bedeckung, die die Austrittsarbeit erniedrigt, die Elektronenauslösung vermehren. Auch durch die von Kapitza¹⁾ gegebene Beziehung zwischen der Elektronenauslösung, der Mengenkonsanten und der Austrittsarbeit lassen sich die Ergebnisse nicht darstellen.

Bei näherer Betrachtung der Kurven der Fig. 3 sieht man jedoch, daß man sich die Kurven 3, 2, 1 entstanden denken kann durch Verschiebung der Kurve 4 nach links. Das bedeutet, daß man sich die Erhöhung der Elektronenauslösung allein durch die *Anwesenheit* von Adatomen bedingt denken kann und daß die Natur dieser Adatome von untergeordneter Bedeutung ist. Eine bestimmte Anzahl adsorbierter Sauerstoffatome erhöht die Elektronenauslösung in einem ähnlichen Maße, wie eine gleiche Anzahl adsorbierter Cs-Atome. Die Erhöhung der Elektronenauslösung würde dann so zustande kommen, daß Elektronen aus den Adatomen freigemacht würden, falls diese überhaupt genügend Elektronen zur Verfügung stellen können²⁾. Beim Beschießen einer bereits mit Sauerstoff bedeckten Fläche setzen sich die Cs-Teilchen zwischen die O-Teilchen und bauen eine Art monoatomare Schicht auf, zu deren Fertigstellung um so weniger Teilchen nötig sind, je mehr Teilchen der anderen Art schon vorher auf der Fläche saßen. Über das Aussehen einer solchen zusammengesetzten Adsorptionsschicht sind allerdings keine bestimmten Aussagen zu machen; ein Vergleich mit der bekannten [W]—O, Cs-Schicht ist wahrscheinlich nicht am Platze, weil hier keine Aktivierung stattfindet.

Die eben gemachte Annahme, daß lediglich die *Anwesenheit* einer Adsorptionsschicht für die Steigerung der Elektronenauslösung verantwortlich ist und daß die zusätzlichen Elektronen aus den Adatomen stammen, läßt sich durch Versuche mit verschiedenen Adsorptionsschichten prüfen.

¹⁾ P. L. Kapitza, Phil. Mag. **45**, 989, 1923. — ²⁾ Eine ähnliche Erscheinung liegt beim selektiven lichtelektrischen Effekt an solchen Schichten vor. Vgl. de Boer, S. 96 ff.

Die gereinigte Folie wurde zunächst einem Kaliumdampfdruck ausgesetzt. Dadurch wurde eine monoatomare K-Schicht erzeugt. Die Messung der Elektronenauslösung ergab von Anfang der Beschießung an einen Wert von $A = 4,9\%$, das ist fast derselbe Wert, der bei Cs- und O-Beladung gefunden wurde. Dieser Wert blieb bei beliebig langer Beschießung erhalten. Nach dem Herunterdampfen der K-Schicht wurde wieder der Wert $A = 1,2\%$ der reinen Fläche gemessen¹⁾.

Eine monoatomare O-Schicht hätte, falls die oben gemachte Annahme richtig ist, ebenfalls einen A -Wert der obigen Größenordnung ergeben müssen. Im günstigsten Versuche wurde aber nur die Kurve 1 der Fig. 3b erhalten, die offenbar nur einer teilweisen O-Bedeckung entspricht. Da nach allem bisher Bekannten die monoatomare O-Bedeckung nur sehr schwer zu erreichen ist, ist dies nicht verwunderlich.

Weitere aufschlußreiche Ergebnisse zeitigte ein Versuch mit einer Wasserstoffschicht. Nachdem man sich durch kurzes Messen der Elektronenauslösung überzeugt hatte, daß die Oberfläche rein war, wurde durch ein Palladiumrohr Wasserstoff bis zu $1/10$ mm Hg Druck in das Versuchrohr eingelassen und eine Glimmentladung zwischen der Platte P (vgl. Fig. 1) als Kathode und einem darüber befindlichen W-Ring als Anode mit einer Stromstärke von 0,5 mA erzeugt. Dabei bedeckt sich die Platte mit einer etwa monoatomaren Schicht, die zum Teil aus Wasserstoffionen, zum Teil aus Atomen besteht²⁾. Dann wurde der Wasserstoff weggepumpt und sofort die Elektronenauslösung beim Ionenbeschuß untersucht.

Es zeigte sich, daß die Elektronenauslösung gegenüber dem reinen Wolfram nur wenig erhöht war: $A = 1,7\%$. Daß tatsächlich eine wesentliche Veränderung mit der Oberfläche vor sich gegangen war, bewiesen die Ergebnisse über die Ionenreflexion (siehe unten) und der Wert des Kontaktpotentials, das von 1,2 Volt auf 3,6 Volt erhöht war (vgl. Tabelle 1). Nach 50stündigem Stehen im Vakuum ergaben sich noch die gleichen

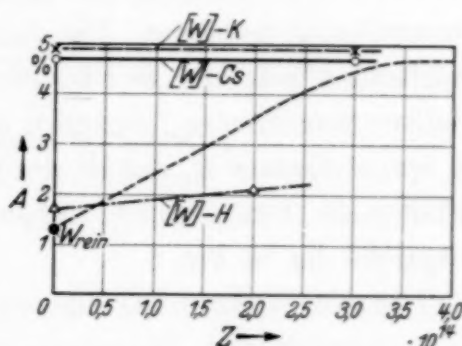


Fig. 4. Elektronenauslösung an verschiedenen Adsorptionsschichten. Abszisse und Ordinate wie in Fig. 3.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß Versuche über das Beschießen von W mit K^+ -Ionen ganz analoge Ergebnisse lieferten, wie die mit Cs^+ -Ionen. Sie wurden daher nicht weiter verfolgt und sollen hier nicht beschrieben werden.

— ²⁾ R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **55**, 701, 1929.

A -Werte und nach anschließendem Beschuß mit etwa $2 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² war die Elektronenauslösung von $A = 1,7\%$ auf $A = 2,1\%$ angestiegen, was auf einen teilweisen Austausch der Cs-Atome mit den Wasserstoffteilchen bzw. auf eine zusätzliche Anlagerung von Cs hindeutet.

Dieses Ergebnis bildet eine weitere Stütze für die Annahme, daß zusätzliche Elektronen aus den Adatomen stammen. Da die Anlagerung von Wasserstoff sicher weitgehend in Ionenform stattfindet, kann eine Auslösung von Elektronen aus den Adatomen nur spärlich erfolgen, weil aus den Protonen kein Elektron und aus den H-Atomen nur eines zur Verfügung steht.

In Fig. 4 sind die an verschiedenen Adsorptionsschichten gemachten Beobachtungen über die Elektronenauslösung noch einmal anschaulich zusammengestellt.

4. Die Ionenreflexion. Bei allen im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen wurde neben der Elektronenauslösung immer gleichzeitig die Ionenreflexion gemessen. Fig. 5a und b zeigen die den Fig. 3a und b entsprechenden Kurven. In Fig. 5 ist als Abszisse wieder die insgesamt aufgefallene Ionenmenge (abzüglich der reflektierten Ionen) und als Ordinate die Ionenreflexion R , das ist der reflektierte Ionenstrom in Prozenten des auffallenden Ionenstroms, aufgetragen. Die Numerierung der Kurven entspricht der in Fig. 3.

Das reine Wolfram hat eine relativ geringe Ionenreflexion von $R = 1,2\%$, die bei zunehmender Bedeckung mit Cs asymptotisch auf einen Grenzwert von $R = 0,6\%$ absinkt. Zunehmende Sauerstoffbeladung der Oberfläche läßt die Reflexion stark ansteigen (bis auf 15%)¹⁾. Beim Ionenbeschuß einer solchen teilweise mit Sauerstoff belegten Fläche tritt mit zunehmender Cs-Beladung ein Absinken der Ionenreflexion bis zu einem Grenzwert ein, der nur wenig höher als der der reinen Fläche liegt; dieses Absinken ist besonders am Anfang sehr steil. Auch diese Kurven waren bei kurzzeitigem Hochheizen der Fläche alle in sich reproduzierbar.

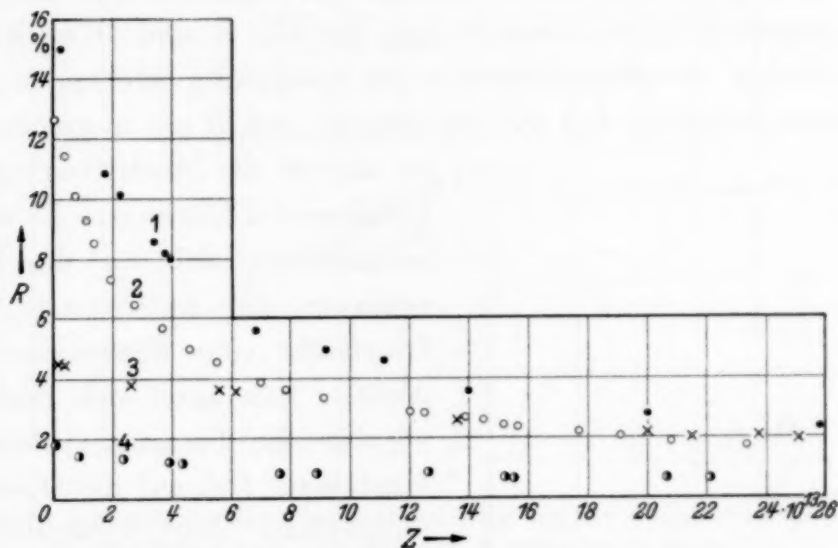
Die Erreichung des Grenzwertes läßt sich in Analogie zu den Ergebnissen bei der Elektronenauslösung wieder bei 3 bis $4 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² vermuten, doch ist diese Grenze hier nicht besonders scharf.

Nach Erzeugung der monoatomaren Cs-Schicht auf der reinen W-Fläche ergab sich für R sofort der Grenzwert von $0,6\%$, der sich bei beliebig langem Beschießen nicht änderte. Das Verdampfen der Cs-Schicht hatte jedoch

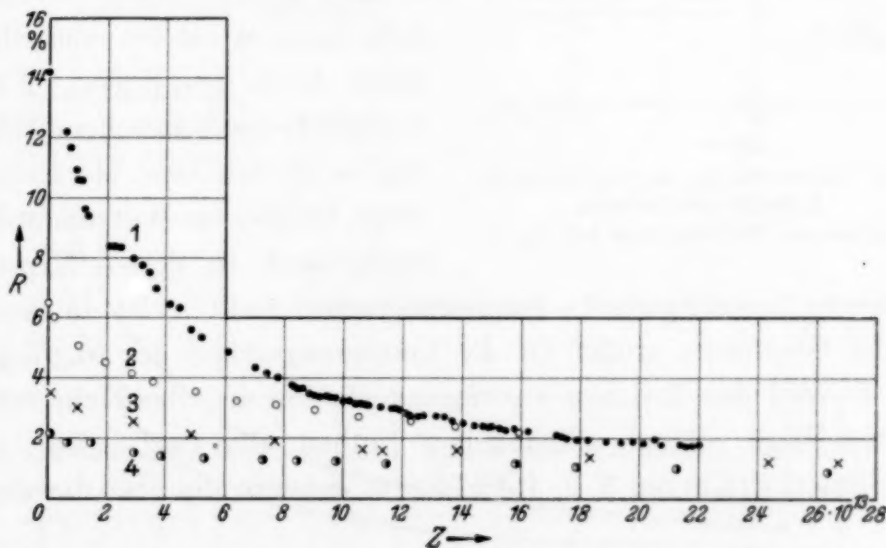
¹⁾ In einem Falle wurden bei einer neu eingesetzten Fläche sogar 30% gemessen.

ein augenblickliches Anwachsen von R auf 1,2% zur Folge, so daß also auch durch die Ionenreflexion der Aufbau einer Cs-Schicht beim Ionenbeschuß bewiesen wird.

Der Versuch mit Kaliumbedeckung ergab eine Erniedrigung der Reflexion auf $R = 0,8\%$, die durch Verdampfen des Kaliums wieder auf den



a) bei verschiedenem Reinheitsgrad der Oberfläche.



b) bei schrittweiser Reinigung einer [W]-O-Fläche.

Fig. 5. Ionenreflexion als Funktion der Zahl der auf ein cm^2 aufgetroffenen Ionen bei verschiedenen Zuständen der Oberfläche.

4, 3, 2, 1 steigende Sauerstoffbedeckung ($\theta < 1$), Kurve der reinsten Fläche nicht eingetragen.

Abszisse: Z = Zahl der insgesamt aufgetroffenen Ionen pro cm^2 ;

Ordinate: R = Ionenreflexion in % des einfallenden Ionenstromes;

Beschleunigungsspannung $E_i = 500$ Volt.

Anfangswert $R = 1,2\%$ erhöht werden konnte. Eine besonders starke Erniedrigung von R zeigte die Wasserstoffbeladung: hiermit wurde ein Wert $R = 0,3\%$ gemessen; er blieb im Laufe einer Beschießung mit $Z = 2 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² konstant.

Fig. 6 gibt die Ergebnisse der Messung der Ionenreflexion noch einmal übersichtlich wieder. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen darstellen. Die elektropositiven Adsorptionsschichten des Cs, K und H erniedrigen die Ionenreflexion, die elektronegativen des Sauerstoffs erhöhen sie stark; und zwar lehrt Tabelle 1, daß die Erniedrigung von R um so größer wird,

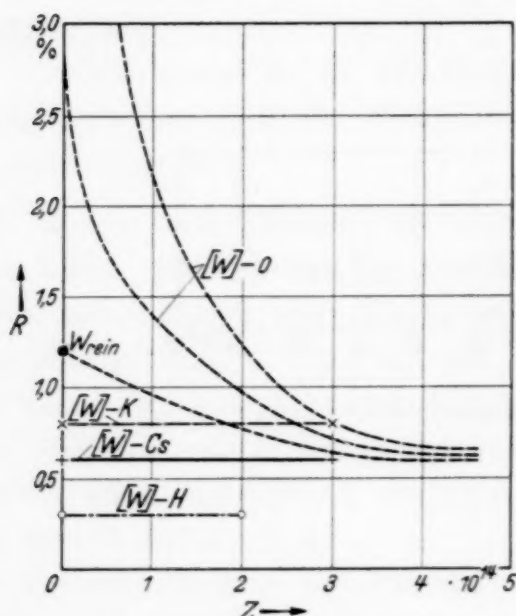


Fig. 6. Ionenreflexion an verschiedenen Adsorptionsschichten.
Abszisse und Ordinate wie bei Fig. 5.

je kleiner die Austrittsarbeit der beschossenen Fläche ist. Es ist also anzunehmen, daß für die Ionenreflexion die Austrittsarbeit der Oberfläche eine wesentliche Rolle spielt. Man kann sich den dabei abspielenden Vorgang vielleicht so vorstellen: Das auf die Oberfläche aufgefallene Ion verweilt einen Augenblick auf der Oberfläche. Falls es dann diese überhaupt wieder verläßt, kann es als Ion oder als neutrales Atom wegfiegen. Für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß es als Ion bzw. als Atom wegfiegt, ist aber ein Boltzmann-Faktor maßgebend, in dessen Exponenten

die Differenz Austrittsarbeit—Ionisierungsarbeit steht¹⁾. Ist die Austrittsarbeit der Oberfläche größer als die Ionisierungsarbeit des wegfliegenden Atoms, so wird das Teilchen vorwiegend als Ion die Oberfläche verlassen und umgekehrt. Beim allmählichen Einbau der Cs-Teilchen in die [W]—O-Schicht (Kurven 3, 2, 1 der Fig. 5) entsteht die oben beschriebene

Tabelle 1. Berührungsspannungen (ungefähre Werte) zwischen der bedeckten W-Folie und dem Ni-Käfig. (+ bedeutet, daß ohne äußere Spannung die Folie positiv gegen den Käfig war.)

[W]—H	+ 3,6 Volt	W rein	+ 1,2 Volt
[W]—Cs	+ 2,9 Volt	[W]—O	negativ für alle gemessenen Bedeckungsgrade

¹⁾ Vgl. z. B. Handb. d. Exp. Phys. Bd. XIII/2, S. 79 ff.

[W]—O,Cs-Schicht, deren Austrittsarbeit mit wachsendem Cs-Gehalt sinkt. Daß R nicht unter den Wert der [W]—Cs-Schicht kommt, ist, falls

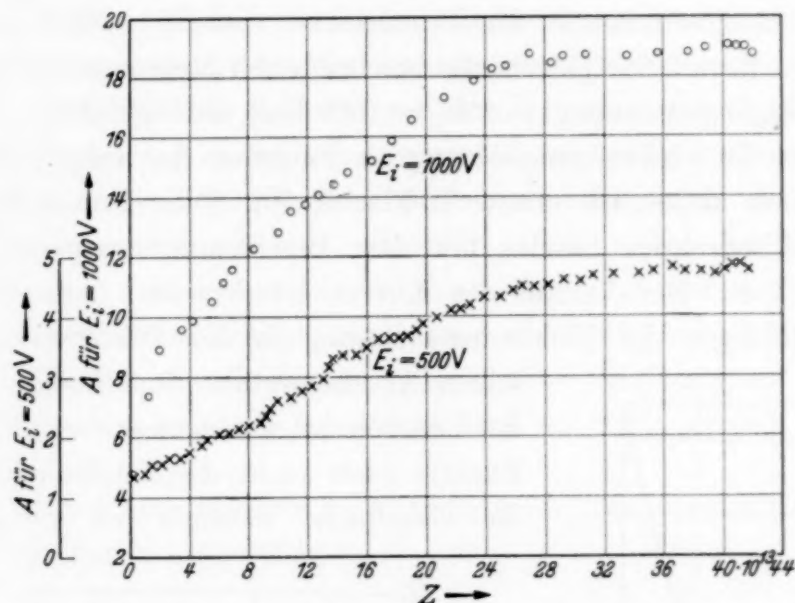


Fig. 7. Abhängigkeit der Elektronenauslösung von der pro cm^2 aufgetroffenen Ionenmenge bei zwei verschiedenen Primärenergien (reine Fläche).
Abszisse: Z = Zahl der insgesamt aufgetroffenen Ionen pro cm^2 ;
Ordinate: A = Elektronenauslösung in % der eingefallenen Ionenmenge (verschiedene Maßstäbe!).

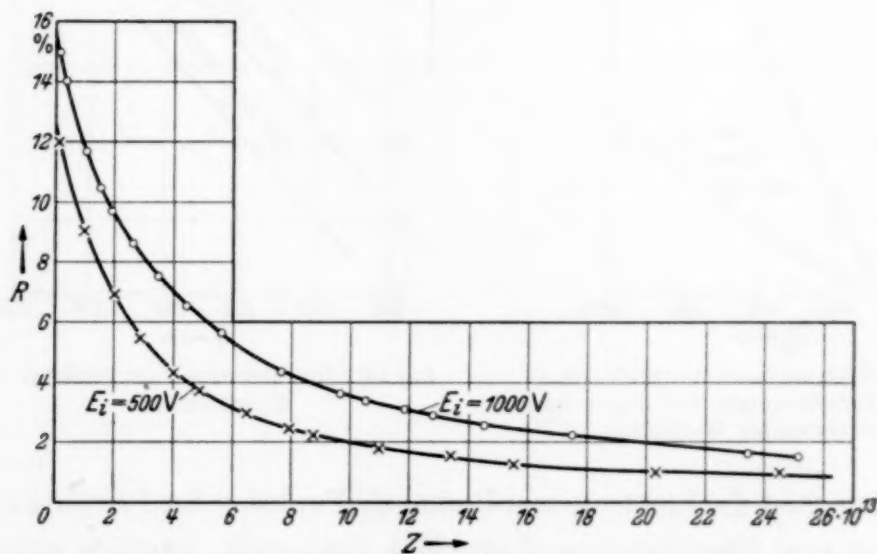


Fig. 8. Abhängigkeit der Ionenreflexion von der pro cm^2 aufgefallenen Ionenmenge bei zwei verschiedenen Primärenergien (sauerstoffbedeckte Fläche).
Abszisse: Z = Zahl der insgesamt aufgetroffenen Ionen pro cm^2 ;
Ordinate: R = Ionenreflexion in % des einfallenden Ionenstromes.

die obige Annahme über den Mechanismus der Ionenreflexion richtig ist, ein Zeichen dafür, daß die aufgebaute Schicht nicht der aktivierten

[W]—O,Cs-Kathode entspricht, da diese eine niedrigere Austrittsarbeit als die [W]—Cs-Schicht besitzt.

5. *Weitere Versuche.* Sämtliche bis jetzt mitgeteilten Werte und Kurven sind bei einer Geschwindigkeit der Primärionen von $E_i = 500$ Volt gefunden worden. Es wurden jedoch alle beschriebenen Messungen auch bei einer Beschleunigungsspannung von $E_i = 1000$ Volt durchgeführt.

Fig. 7 zeigt die Elektronenauslösung als Funktion der aufgetroffenen Ionenmenge einer anfänglich reinen W-Fläche, Fig. 8 die Ionenreflexion einer sauerstoffbedeckten Fläche bei den Beschleunigungsspannungen 500 und 1000 Volt. Der Verlauf der Kurven ist derselbe; insbesondere erfolgt das Einbiegen der Elektronenauslösung in den Grenzwert beim selben Abszissenwert. Das besagt, daß die Teilchen bei der gemessenen höheren Energie noch nicht die Tendenz haben, die Oberfläche häufiger zu verlassen.

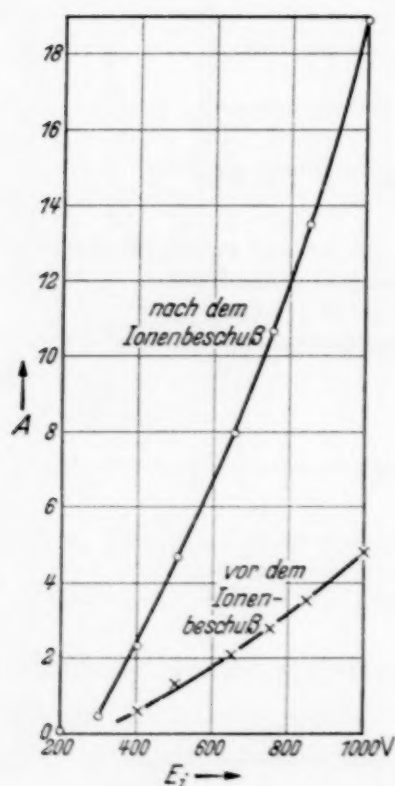


Fig. 9. Elektronenauslösung als Funktion der Primärenergie für reines und Cs-bedecktes Wolfram.

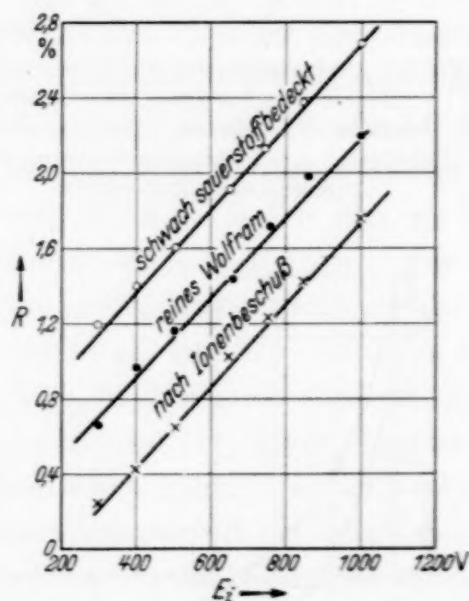


Fig. 10. Ionenreflexion als Funktion der Primärenergie.

In Fig. 9 ist die Elektronenauslösung als Funktion der Primärenergie E_i bei konstanter Oberflächenbeschaffenheit dargestellt, nämlich einmal für reines Wolfram (vor dem Ionenbeschuss) und das andere Mal für Cs-bedecktes Wolfram (nach dem Ionenbeschuss). Wie aus den (hier nicht mitgeteilten) genauen Zahlenwerten hervorgeht, läßt sich oberhalb von $E_i = 500$ Volt die Elektronenauslösung A recht genau durch die Beziehung

$$A = \text{const} \cdot E_i^2$$

darstellen. Für Messungen unterhalb 400 Volt ist die Apparatur nicht zuverlässig und man kann daher den Werten in diesem Bereich kein großes Gewicht beilegen.

In Fig. 10 sehen wir die Ionenreflexion als Funktion der Primärenergie, und zwar auch wieder für verschiedene Zustände der Oberfläche.

Schließlich sei noch ein weiterer Versuch erwähnt, aus dem der Unterschied zwischen einer monoatomaren Sauerstoffschicht und einer Oxydhaut zu sehen ist. In einer Sauerstoffatmosphäre wurde die Folie kurz hochgeglüht, so daß sie sich mit einer gerade sichtbaren Oxydhaut (W_2O_5) bedeckte. Die Ionenreflexion zeigte sich jetzt nur wenig gegenüber dem reinen Wolfram erhöht; sie betrug nur 3,6% ($E_i = 500$ Volt), während bei der fast monoatomaren Schicht eine Erhöhung auf 15% festgestellt wurde. Die Elektronenauslösung war auf 2,8% erhöht.

* Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

Über Versuche eines Nachweises von α -Strahlen während der Bestrahlung von Thorium und Uran mit Radium + Beryllium-Neutronen.

Von G. Frh. v. Droste¹⁾.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1938.)

Mit einer Anordnung, welche eine ungestörte Registrierung einzelner α -Strahlen in Gegenwart einer intensiven γ -Strahlung gestattet, wird bei Uran und Thorium nach dem Auftreten von Zertrümmerungs- α -Teilchen während der Beschießung mit Radium + Beryllium-Neutronen gesucht.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten von Meitner, Hahn und Strassmann²⁾ über die Elemente, welche bei Bestrahlung von Uran und Thorium mit Neutronen entstehen, wurde versucht, das bei einigen Prozessen erwartete Auftreten von α -Teilchen nachzuweisen. Die Untersuchungen gliedern sich in zwei Gruppen:

1. Das Auftreten von α -Strahlen während der Beschießung mit Neutronen.

2. Der Nachweis einer α -Aktivität bei den Transuranen.

Hier soll nur über die erste Frage berichtet werden.

Bei der Untersuchung der bei der Bestrahlung von Thorium mit Radium-Beryllium-Neutronen entstehenden radioaktiven Elemente war unter anderen auch ein Prozeß ${}^{232}_{90}\text{Th} + {}^1_0n \rightarrow {}^{229}_{88}\text{Ra} + {}^4_2\alpha$ wahrscheinlich gemacht worden³⁾. Das bei dem Prozeß entstehende β -strahlende Radiumisotop konnte später chemisch als solches identifiziert werden⁴⁾. In diesem Falle wird ein (n, α) -Prozeß trotz der hohen Kernladung infolge der normalen α -Instabilität des Thoriums energetisch möglich⁵⁾. Denn zu der Bindungsenergie des eingefangenen Neutrons und seiner kinetischen Energie kommt hier noch die Energie des normalen α -Zerfalls.

Es schien nun wichtig, diesen Prozeß durch den direkten Nachweis der bei der Beschießung mit Neutronen auftretenden α -Strahlen zu bestätigen. Da anfänglich auch für Uran ein solcher (n, α) -Prozeß vermutet

¹⁾ Der Bau des Verstärkers erfolgte zusammen mit R. Jaeckel. —

²⁾ L. Meitner, O. Hahn u. F. Strassmann, ZS. f. Phys. **106**, 249, 1937 und vorhergehende Arbeiten. — ³⁾ L. Meitner u. O. Hahn, Naturwissensch. **23**, 320, 1935. — ⁴⁾ I. Curie, H. v. Halban u. P. Preiswerk, C. R. **200**, 2079, 1935. — ⁵⁾ L. Meitner, F. Strassmann u. O. Hahn, ZS. f. Phys. **109**, 538, 1938.

worden war, war zuerst bei Uran nach dem Auftreten von α -Strahlen gesucht worden. Es konnte jedoch kein positiver Effekt festgestellt werden. Übereinstimmend hiermit war gleichzeitig im hiesigen Institut auf chemischem Wege einwandfrei gezeigt worden, daß ein (n, α) -Prozeß bei Uran gar nicht vorkommt. Das Ergebnis wurde seinerzeit nur kurz veröffentlicht¹⁾. Über die Einzelheiten der damaligen Messungen sowie über die erhaltenen Zahlenergebnisse (siehe im folgenden unter Meßergebnisse) soll hier jetzt zusammen mit den Thoriummessungen berichtet werden.

Versuchsanordnung.

Da von vornherein keine große Ausbeute für die gesuchten Prozesse zu erwarten war, sollte mit möglichst großen Neutronenintensitäten bestrahlt werden. Als Neutronenquelle standen (Radium + Beryllium) - Präparate zur Verfügung. Die hiervon ausgehende intensive γ -Strahlung bedingt aber bekanntlich eine Begrenzung in der Verwendung beliebig starker Neutronenquellen, da eine störungsfreie Registrierung von α -Teilchen nur bis zu einem gewissen Grade in Gegenwart von γ -Strahlen möglich ist. Es mußte nun versucht werden, und hieraus ergaben sich die eigentlichen Schwierigkeiten der Untersuchung, durch Verbesserung der Anordnung diese Grenze möglichst weit hinaufzudrücken.

Zum Nachweis der α -Strahlen benutzten wir eine Ionisationskammer in Verbindung mit einem linear arbeitenden Verstärker²⁾. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Die Ionisationskammer bestand aus einem Plattenkondensator von 50 mm Durchmesser. Der von einem geerdeten Schutzring umgebene Auffänger *A* war, wie üblich, direkt mit dem Gitter der ersten Röhre verbunden. Die Kammer war durch eine auf einen leicht auswechselbaren Ring gekittete dünne Folie *F* abgeschlossen, an welcher die Saugspannung lag. Direkt hinter der Folie befanden sich die untersuchten Substanzen *S* in dünner Schicht in einer flachen Pfanne. Zu einem Teil der Messungen, die mit Luftfüllung gemacht wurden, benutzten wir eine

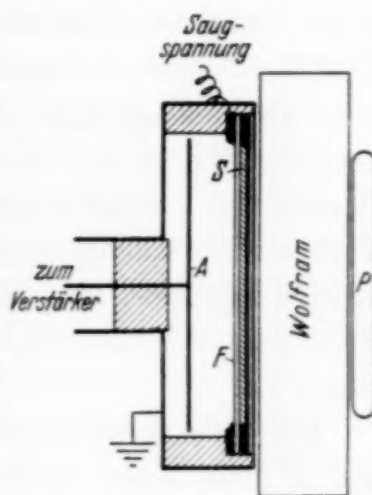


Fig. 1.

¹⁾ L. Meitner, O. Hahn u. F. Strassmann, l. c. — ²⁾ H. Greinacher, ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926 u. **44**, 319, 1927; G. Ortner u. G. Stetter, ebenda **54**, 449, 1929, u. Mitteilungen des Instituts f. Radiumforschung Nr. 329, Wien 1933.

Kammer von $5\frac{1}{2}$ mm, zu den übrigen mit Argon als Füllung eine Kammer von $7\frac{1}{2}$ mm Tiefe. Zwischen der Kammer und der Neutronenquelle *P* befand sich zur Herabsetzung der γ -Strahlung eine Absorberschicht aus Wolfram.

Der Proportionalverstärker bestand aus vier Stufen mit reiner Widerstandsverstärkung und kapazitiver Kopplung. Die erste Röhre befand sich, möglichst erschütterungsfrei aufgehängt, in einem besonderen Kasten, der fest mit der Ionisationskammer verbunden war. Zur Unterdrückung des γ -Untergrundes erfolgte die Ankoppelung an den übrigen Verstärker mit einer möglichst kleinen Zeitkonstante¹⁾. Die ohne Verluste und daher ohne Zerstörung der Linearität der Verstärkung erreichbare untere Grenze dieser Zeitverkürzung ist bedingt durch die Laufgeschwindigkeit der Ionen in der Ionisationskammer. Durch die Verwendung von Argon statt Luft als Füllgas konnte, unter Ausnutzung der großen Beweglichkeit der in Edelgasen als Ladungsträger wirkenden freien Elektronen²⁾, die Eigenzeit des Kopplungsgliedes auf etwa 10^{-5} sec verkürzt werden, allerdings unter Verzicht auf strenge Linearität. Die Verwendung von Argon bietet bei Neutronenbestrahlung gegenüber leichteren Gasen noch den Vorteil, daß wegen der größeren Masse die Zahl der Rückstoßteilchen mit großer Energie, und damit der von den Neutronen herrührende Untergrund, erheblich kleiner ist.

Die Hauptverstärkung erfolgte durch zwei Schirmgitterröhren (RENS 1284) in den beiden mittleren Stufen. Durch Entnahme der Gitterspannung über einen Kathodenwiderstand wurde eine stabile Lage des Arbeitspunktes auf der Arbeitskennlinie und damit gute Konstanz des Verstärkungsfaktors erreicht. Als Endstufe diente, der linearen Arbeitskennlinie wegen, eine Triode. Durch Einsetzen verschiedener Röhren konnte hier der Aussteuerbereich noch um einen Faktor 5 variiert werden. Während die Eigenzeit der mittleren Kopplungsglieder groß gewählt war, wurden von hier die Stöße nochmals über eine kleine Zeitkonstante ($4 \cdot 10^{-5}$) auf das Gitter eines Thyratrons übertragen. Dieses gestattete jeweils nur die Stöße zu zählen, deren Stoßgröße gerade den durch die Gittergegenspannung gegebenen Wert überschritt. Eine Kippschaltung sorgte für selbsttätige Unterbrechung des Anodenstromkreises. Registriert wurde mit dem von Flammersfeld im hiesigen Institut entwickelten Zählwerk³⁾.

¹⁾ C. E. Wynn-Williams u. F. A. B. Ward, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 391, 1931. — ²⁾ G. Ortner u. G. Stetter, Mitt. d. Instituts f. Radiumforschg. Wien, Nr. 379, 283, 1936 verwenden zu diesem Zweck reinen Stickstoff. — ³⁾ A. Flammersfeld, Naturwissensch. **24**, 522, 1936.

Die Wahl einer geeigneten Eingangsröhre bereitete einige Schwierigkeiten. Wegen des zusätzlichen Krachens, das die Verwendung eines Gitterableitwiderstandes immer mit sich bringt¹⁾, sollte möglichst mit freiem Gitter gearbeitet werden. Da hierbei die Ableitung einer von außen zugeführten Ladung nur durch den Gitterstrom erfolgt, so stellt sich am Gitter ein Gleichgewichtspotential ein, bei dem der positive Gitterstrom und der von außen zufließende Strom durch den negativen Gitterstrom gerade kompensiert wird. Der bei der intensiven Bestrahlung mit γ -Strahlen in der Meßkammer fließende Ionisationsstrom hat nun immer eine schon merkbare Verschiebung des Gitterpotentials zur Folge. Damit sich hierbei der Verstärkungsgrad nicht ändert, muß der sich unter den vorliegenden Betriebsbedingungen (durch die Zeitverkürzung bedingter kleiner Anodenwiderstand und bei Trioden kleine Anodenspannung) bei freiem Gitter von selbst einstellende Arbeitspunkt auf dem linearen Teil der Arbeitskennlinie liegen. Daneben soll die Röhre nur einen kleinen positiven Gitterstrom haben, möglichst große Spannungsverstärkung liefern und darf nur geringes Röhrenrauschen zeigen. Eine Elektrometerröhre (T 114 und Philips 4060), deren Vorzug ein sehr kleiner positiver Gitterstrom ist, erwies sich als nicht geeignet, da diese Röhren einen im Verhältnis zur geringen Spannungsverstärkung (< 1) hohen Rauschpegel besitzen. Wir haben dann verschiedene technische Röhren auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Als sehr geeignet erwies sich die KF 4, eine mit Bremsgitter versehene, direkt geheizte Schirmgitterröhre, mit einer Heizleistung von nur 0,13 Watt, einem kleinen positiven Gitterstrom und einer 23fachen Gleichstromverstärkung bei 40000 Ω Anodenwiderstand. Ein Teil der ersten Messungen erfolgte noch teils mit der T 114, teils mit einer RE 034²⁾ (Verstärkung 10fach) mit einem Gitterableitwiderstand von $10^{10} \Omega$. Zu den meisten Messungen, bei denen keine gleichzeitige Bestrahlung mit γ -Strahlen erfolgte, verwendeten wir bei einer größeren Zeitkonstante von 10^{-3} sec eine RE 134²⁾ (Verstärkung 5mal bei 100000 Ω Anodenwiderstand und 30 Volt Anodenspannung). Die Höhe des natürlichen Untergrundes entsprach hierbei Stößen von weniger als 2000 Ionen in der Ionisationskammer.

Die ganze Anordnung wurde mit Polonium- α -Strahlen geeicht, die, scharf ausgeblendet, die Meßkammer senkrecht durchsetzten. Einem Energieverlust von etwa 800000 Volt innerhalb der Ionisationskammer entsprachen z. B. sehr homogene Spannungstöße von etwa 80 Volt am Gitter des Thyratrons (Fig. 2a). Aus einer dicht vor der Kammer befind-

¹⁾ W. Schottky, Ann. d. Phys. **57**, 541, 1918; J. B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 97, 1928. — ²⁾ Nach Abnahme des Sockels.

lichen Cellophanfolie ausgelöste Protonen (Fig. 2b) riefen Stöße hervor, die bis etwa 50 Volt reichten. Die Konstanz der Anordnung wurde geprüft, indem die Zahl der von einem Uran-Standard ausgesandten α -Strahlen kontrolliert wurde, und zwar bei einer Gegenspannung, bei der die als Funktion der Gegenspannung gezählte Zahl der Teilchen sich stark änderte. Sie schwankte auch während längerer Meßdauern nur innerhalb einiger Prozente.

Mit der beschriebenen Anordnung war es möglich, einzelne α -Strahlen auch noch in Gegenwart einer intensiven γ -Strahlung von fast 400 mg

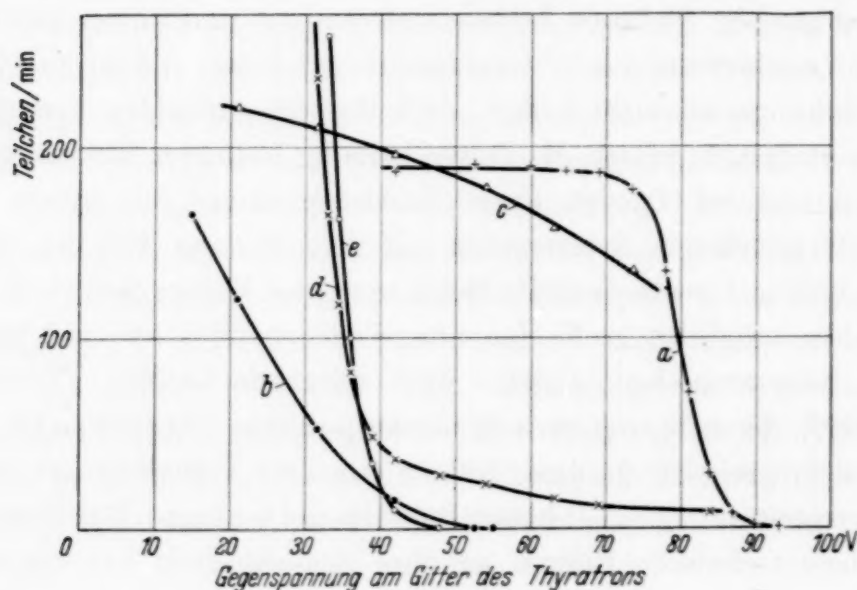


Fig. 2.

- a) Po- α -Strahlen, ausgeblendet;
- b) Protonen aus einer Cellophanfolie;
- c) α -Strahlen von Th B + C, aus dicker Schicht (15 mg/cm²), durch eine Sn-Folie von 2,3 cm Luftäquivalent;
- d) Gegenspannungskurve für die Neutronenquelle;
- e) Gegenspannungskurve für reine γ -Strahlung.

Radiumäquivalent in 1,5 cm Abstand von der Meßkammer bei Filterung durch 1,5 cm Wolfram zu zählen. Natürlich wurde jedesmal darauf geachtet, daß auch wirklich bei den Messungen keine Störung durch die γ -Strahlung der Neutronenquelle mehr vorlag. So wurde, um sicher zu sein, daß die Gegenspannung, bei der gezählt wurde, sich außerhalb des γ -Untergrundes befand, für jede Versuchsanordnung die Gegenspannungskurve eines gleich starken reinen γ -Präparates aufgenommen (Fig. 2 d und e). Dessen Einfluß auf die Registrierung von α -Strahlen äußerte sich darin, daß zwar, wie zu erwarten, die vorher homogene Stoßgröße der ausgeblendeten Polonium- α -Strahlen etwas verschmiert wurde. Die registrierte Zahl der α -Strahlen, welche von einem Thorium B + C-Präparat durch eine 18 μ Aluminiumfolie unter allen möglichen Winkeln in die Ionisationskammer eintraten, änderte sich jedoch im ungünstigsten Falle nur um wenige Prozente.

Der von der Neutronenquelle in der Ionisationskammer allein hervorgerufene Neutroneneffekt betrug ein Vielfaches des gesuchten Zertrümmerungseffektes. Letzterer mußte daher als Differenz relativ großer Zahlen gewonnen werden. Da der Neutronen-Nulleffekt nach kleineren Stoßgrößen zu stark zunimmt und da die bei der Differenzbildung erreichte Genauigkeit von der Steilheit der Gegenspannungskurve abhängt, ist es günstig, bei einer möglichst großen Gegenspannung zu zählen. Im allgemeinen wurde bei Gegenspannungen registriert, die bei den Messungen in Luft einem Energieverlust von 3 bis $5 \cdot 10^5$ e-Volt und bei den Argonmessungen von etwa $6 \cdot 10^5$ e-Volt entsprachen. Bei diesen Gegenspannungen wurde noch der größte Teil der in die Meßkammer eintretenden α -Strahlen von dem oben erwähnten ThB + C-Präparat gezählt.

Meßergebnisse.

1. *Uran*. Uran wurde als U_3O_8 in Schichtdicken von 15 bis 20 mg/cm² untersucht. Durch die Abschlußfolie der Meßkammer von 18 μ Aluminium wurden die normalen Uran- α -Strahlen vollständig abgedeckt. Um die Vortäuschung eines Effektes durch Sauerstoffzertrümmerung möglichst zu vermeiden, wurde, wie auch bei den folgenden Thoriummessungen, der Neutronen-Nulleffekt mit einer Bleioxydschicht an Stelle der Uranschicht bestimmt, natürlich mit der gleichen Aluminiumfolie. Die Messungen erfolgten so, daß zur Vermeidung systematischer Fehler immer abwechselnd der Effekt Uran + Neutron und Blei + Neutron registriert wurde. Da der Nulleffekt ohne Neutronenquelle für Uran und Blei der gleiche war, ergibt die Differenz unmittelbar den gesuchten Effekt.

Da ursprünglich der gesuchte (n, α)-Prozeß noch in Verbindung mit einem durch Paraffin verstärkbaren Resonanzprozeß¹⁾ gebracht worden war, waren zuerst Messungen mit in Paraffin verlangsamten Neutronen ausgeführt worden. Spätere Messungen erfolgten mit unverlangsamten Neutronen. Keine der Messungen ergab, wie schon gesagt, einen außerhalb der Fehlergrenze liegenden Effekt. Als Ergebnis einiger Meßserien erhielten wir folgende Zahlen:

Tabelle 1.

Neutronenquelle	Abstand Neutronen- quelle—Meßkammer	Ausschläge/min
1. 140 mg Ra—Be	5,2 cm mit Paraffin	+ 0,3 \pm 0,8
2. 250 mg Ra—Be	4,2 „ mit Paraffin	— 0,5 \pm 0,7
3. 385 mg Ra—Be	3,2 „	+ 1,0 \pm 1,0
4. 385 mg Ra—Be	3,2 „ Argon	— 0,5 \pm 0,5

¹⁾ L. Meitner, O. Hahn u. F. Strassmann, l. c.

Bei der Angabe des Fehlers ist zu berücksichtigen, daß zu dem aus der Anzahl der registrierten Stöße berechneten statistischen Fehler noch andere Fehlermöglichkeiten hinzukommen. Erwähnt seien Schwankungen des Verstärkungsfaktors der Anordnung, Änderungen des wirksamen Volumens der Meßkammer durch Atmen der Verschußfolie, sowie äußere Störungen. Deshalb wurde zur Kontrolle außer den statistischen Fehlern noch der mittlere Fehler aus den Schwankungen der Einzelmessungen berechnet. Sie lagen meistens sogar noch unter dem statistischen Fehler, welcher dann als der größere angegeben wurde.

Da ursprünglich angenommen worden war, daß die Reihe, zu welcher der 23 min-Körper gehört, von einem (n, α) -Prozeß ihren Ausgang nimmt, wurde die hier für die Ausbeute dieses Prozesses gefundene obere Grenze noch mit der Intensität des 23 min-Körpers verglichen. Zu diesem Zweck wurde ein geeichtes ThB + C-Präparat auf eine der Uranschicht äquivalente Schicht verteilt und mit der gleichen Verschußfolie von 18 μ Aluminium der Bruchteil der registrierten α -Strahlen bestimmt (etwa 4% bezogen auf die Anzahl der zerfallenden Kerne). Dann wurde die Ausbeute für den 23 min-Körper unter den vorliegenden Bestrahlungsbedingungen bestimmt und es wurde daraus berechnet, daß etwa 25 α -Strahlen hätten erwartet werden müssen, während statt dessen innerhalb eines Fehlers von etwa $\pm 0,7$ Teilchen/min nichts gefunden wurde. (Serie 2 in Tabelle 1.)

2. *Thorium.* Für Thorium liegen die Verhältnisse insofern anders als durch die schon eingangs erwähnten Arbeiten sowie durch eine neuere Arbeit¹⁾ von Meitner, Strassmann und Hahn durch den Nachweis der entstehenden Radiumisotopen das Vorkommen von (n, α) -Prozessen absolut sichergestellt ist. Dagegen waren die Versuche für den direkten Nachweis der α -Strahlen aus folgendem Grunde erheblich erschwert: Die Thoriumpräparate, verwendet wurden etwa 290 mg ThO₂, enthalten stets Radiothor, welches im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten steht. Darunter befinden sich mehrere α -Strahler mit Reichweiten bis zu 8,6 cm (ThC'). Bei den ersten Messungen wurden, wie bei Uran, diese α -Strahlen durch Verwendung hinreichend dicker Folien abgedeckt. Da aber immer noch einige α -Strahlen die verwendeten Folien durchdrangen, mußten folgende vier Größen gemessen werden: 1. PbO₂, 2. ThO₂, 3. PbO₂ + Neutron, 4. ThO₂ + Neutron. Der Effekt war dann durch die Differenz (4—3) — (2—1) gegeben. Diese ersten mit der luftgefüllten Kammer

¹⁾ Siehe L. Meitner, F. Strassmann u. O. Hahn, ZS. f. Phys. 109, 518, 1938.

durchgeführten Messungen hatten positive Effekte ergeben. Z. B. ergab eine Meßserie (Folie von 7 cm Luftäquivalent, 385 mg Ra—Be in 3 cm Abstand) einen Effekt von $+ 2,7 \pm 0,5$ Teilchen/min (statistischer Fehler).

In Anbetracht des relativ großen Neutronen-Nulleffektes bei diesen mit der Luftkammer gemessenen Serien erschien das Ergebnis jedoch nicht sicher genug. Die Versuche wurden daher mit Argonfüllung fortgesetzt. Da aber die zum Abdecken der normalen α -Strahlen verwendete dicke Folie natürlich auch nur einen entsprechend kleinen Bruchteil der gesuchten Zertrümmerungsstrahlen in die Zählkammer gelangen läßt, auch wenn deren Reichweite, wie man erwarten muß, um mehrere Zentimeter größer ist als die Foliendicke, wurde zu einer Folie von nur 2,3 cm Luftäquivalent übergegangen. Diese Messungen wurden durch Verwendung eines weitgehend radiothorfreien Thoriums (etwa 3% Radiothorgehalt) ermöglicht. Durch eine jeweils kurz vor Beginn der Messungen erfolgte Abtrennung des Thorium X und des aktiven Niederschlags wurde die noch vorhandene Anzahl der α -Stöße von etwa 400 Stößen/min auf 15 bis 20 Stöße/min herabgesetzt. Natürlich mußte der folgende langsame Wiederanstieg der Aktivität durch Nachbildung von Thorium X usw. in Kauf genommen werden und für jede Serie stand daher nur eine beschränkte Meßzeit zur Verfügung. Der absolute Fehler ist daher bei diesen Messungen etwas größer, zumal da die Differenzbildung der beiden Anstiegskurven eine weitere Unsicherheit mit sich bringt. Die Messungen erfolgten in der Weise, daß erst der Effekt Blei + Neutron gemessen wurde, dann möglichst abwechselnd Thorium und Thorium + Neutron und zum Schluß wieder Blei + Neutron. Obwohl die Verwendung dieser dünnen Folie die Ausbeute der gesuchten Zertrümmerungs- α -Teilchen um mindestens einen Faktor 3 verbessern sollte, konnte bei allen folgenden so aufgenommenen Serien kein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Effekt gefunden werden (Tabelle 2).

Schließlich wurde noch mit dem radiothorfreien Präparat (ohne Abtrennung von Thorium X usw.) eine Messung mit der dicken Folie gemacht.

Anschließend die erhaltenen Zahlenwerte. Die Fehler sind wie beim Uran angegeben.

Tabelle 2.

Neutronenquelle	Abstand Neutronenquelle—Thori- umschicht	Folie in Luftäquivalent	Gefundener Effekt in Stöße/min
1. 385 mg Ra—Be	3,2 cm	2,3 cm	$+ 0,2 \pm 0,7$
2. 385 mg Ra—Be	1,7 cm	2,3 cm	$+ 0,7 \pm 0,7$
3. 385 mg Ra—Be	1,7 cm	7,8 cm	$- 0,07 \pm 0,23$

Für die Messung 3 (Mittelung der Einzelergebnisse von fünf Meßreihen) wurden folgende Einzelzahlen erhalten: Th: 1845 Stöße/496 min, Pb: 463 Stöße/852 min, Th + N: 25647 Stöße/958 min, Pb + N: 23393 Stöße/982 min. Diese Serie wurde besonders gut belegt, um zu entscheiden, ob die anfänglich mit den dickeren Folien erhaltenen größeren positiven Effekte durch die besondere Versuchsanordnung bedingt waren. Daß sie nicht reell sein konnten, folgte schon aus den Messungen mit den dünneren Folien, die ja einen noch größeren Wert hätten liefern müssen. Als eine mögliche Fehlerquelle der ersten Messungen, auf die wir anfangs nicht geachtet hatten, erwies sich z. B. eine, wenn auch schwache Emanationsgabe der Thoriumpräparate, obwohl diese sämtlich zur Herabsetzung des Emanationsvermögens geglüht waren. Bei den späteren Messungen ist die Störung durch Emanation durch luftdichten Abschluß der Präparate mit einer Folie verhindert worden.

Diskussion der Ergebnisse.

Während das Ergebnis der letzten Messung mit der dicken Folie eindeutig negativ ist, könnte in den mit den dünneren Folien erhaltenen positiven Werten, wenn sie auch noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen, eine Andeutung des gesuchten Effektes gesehen werden. Als systematischer Fehler, der die Messungen verfälscht haben könnte, kann nur noch der schon früher erwähnte Einfluß des γ -Untergrundes auf die Registrierung von α -Strahlen in Frage kommen, welcher bei der verwendeten Gegenspannung eine Verringerung der Teilchenzahl bedingte. Er müßte sich hier so äußern, daß einige der vom Thoriumpräparat ausgehenden normalen α -Strahlen, welche bei der Messung „Thorium allein“ mitgezählt waren, bei der Messung „Thorium + Neutron“ unterdrückt würden und für die Bilanz verlorengingen, so daß ein negatives Ergebnis vorgetäuscht würde. Bei den Messungen mit den dicken Folien müßte der hierdurch entstehende Fehler unter 0,1 Teilchen/min liegen, während bei der dünneren Folie wegen der größeren Anzahl von α -Strahlen ein Fehler von allerdings höchstens — 1 Teilchen/min entstehen könnte. Als obere zulässige Grenze bei diesen Messungen kann man daher etwa 2 Teilchen pro min angeben. Da an der Existenz eines (n, α) -Prozesses nicht gezweifelt werden kann, so besagt das hier erhaltene Ergebnis, daß offenbar diese Versuchsanordnung zu unempfindlich ist, um bei der kleinen Ausbeute diesen Prozeß noch sicher nachweisen zu können. Diese mangelnde Empfindlichkeit ist vor allem bedingt durch die Notwendigkeit, die Präparate abdecken zu müssen. Eine Vergleichsmessung hat z. B. ergeben, daß unter

den gleichen geometrischen Bedingungen bei einer Folie von 8 cm Luftäquivalent nur noch 1 bis 2% der weitreichenden α -Teilchen von ThC' (von 11,5 cm Reichweite) registriert werden.

Ein direkter Vergleich der hier erhaltenen oberen Grenze für die Ausbeute etwa mit der Anzahl der gebildeten Radiumatome scheitert an den zum Teil durch die geringen Intensitäten gegebenen Schwierigkeiten einer absoluten Ausbeutebestimmung der letzteren. Eine ungefähre Abschätzung zeigt aber, daß für die hier vorliegenden Versuchsbedingungen die Anzahl der zu erwartenden α -Strahlen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen noch verträglich mit den erhaltenen Ergebnissen sein dürfte.

Als die Messungen nahezu abgeschlossen waren, erschien in der Nature eine Notiz von Braun, Preiswerk und Scherrer¹⁾, in welcher, leider ohne Zahlenangaben, über den Nachweis von α -Strahlen beim Prozeß Thorium + Neutron \rightarrow Radium + α berichtet wird. Diese Notiz hatte uns vorerst veranlaßt, unsere Versuche zu wiederholen, wobei das oben angegebene (Tabelle 2, dritte Serie) negative Ergebnis erhalten wurde. Die genannten Autoren haben uns auf Anfrage freundlicherweise nähere Einzelheiten über ihre Versuchsanordnung und ihre Ergebnisse zur Verfügung gestellt, wofür wir ihnen noch besonders danken möchten. Da aber hiernach die von ihnen benutzte Neutronenquelle erheblich schwächer war, wie die von uns verwendete, schien das von ihnen erhaltene positive Ergebnis nicht vereinbar mit unseren Resultaten. Nach einer weiteren brieflichen Mitteilung ist die Diskrepanz jedoch nicht mehr so groß, wie anfänglich angenommen werden mußte.

Zur Beurteilung der mit einer Anordnung wie der unserigen erreichbaren Ausbeute möge noch erwähnt sein, daß mit einer 4,7 μ -Aluminiumfolie unter sonst gleichen Verhältnissen etwa 3 bis 4 durch Zertrümmerungen des Sauerstoffs in der Bleioxydschicht entstandene α -Teilchen/min registriert wurden (gemessen gegen eine reine Bleiplatte). Ein in gleicher Weise beschossenes Samariumoxyd, Sm₂O₃, gab einen Zertrümmerungseffekt, der ungefähr dem Sauerstoffgehalt des Oxyds entsprach.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anordnung, bestehend aus einer Ionisationskammer in Verbindung mit einem Verstärker, beschrieben, mit welcher es möglich war, einzelne α -Strahlen in Gegenwart von fast 400 mg Radiumäquivalent in 1,5 cm Abstand von der Meßkammer bei Filterung durch 1,5 cm Wolfram zu registrieren.

¹⁾ A. Braun, P. Preiswerk u. P. Scherrer, Nature **140**, 682, 1937.

Während der Bestrahlung mit schnellen Neutronen wurde beim Uran und Thorium nach dem Auftreten von Zertrümmerungs- α -Teilchen gesucht. Innerhalb eines Fehlers von $\pm 0,5$ Teilchen/min wurde bei Uran in Übereinstimmung mit dem chemischen Befund nichts gefunden.

Bei Thorium, für welches auf anderem Wege eine α -Abspaltung während der Beschießung mit Neutronen sicher nachgewiesen ist, konnte kein eindeutig außerhalb der Versuchsfehler liegendes Ergebnis erhalten werden. Dies steht nicht in Widerspruch mit einer aus der β -Aktivität der entstehenden Radium-Isotopen abgeschätzten Ausbeute, nach welcher der unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zu erwartende Effekt gerade von der Größenordnung der Fehler sein dürfte.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zusammenhang mit Arbeiten von L. Meitner, O. Hahn und F. Strassmann über die bei Bestrahlung von Thorium und Uran mit Neutronen entstehenden Elemente ausgeführt. Ich danke besonders Frau Prof. L. Meitner für ihr großes Interesse an dieser Untersuchung, sowie für manchen wertvollen Hinweis. Herrn Dr. F. Strassmann danke ich für die Reinigung und Herstellung der Präparate. Besonders möchte ich aber Herrn Dr. R. Jaeckel für die aufgewandte Zeit und Arbeit danken, mit der er am Bau des Verstärkers beteiligt ist.

Ferner danke ich dem Forschungsinstitut der AEG., Berlin-Reinickendorf, für die Überlassung mehrerer Thyratrons und Elektrometerröhren.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die geschichtete positive Säule.

I. Reiner Wasserstoff.

Von A. Güntherschulze und Heinz Meinhardt.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1938.)

Die Stromstärke, bei welcher die ungeschichtete Entladung in die geschichtete umschlägt, läßt sich sehr genau messen. Sie ist eine e -Funktion des Druckes. Aus dieser e -Funktion folgt, daß die geschichtete Entladung in reinem Wasserstoff möglich wird, wenn die Stromstärke so groß geworden ist, daß sie eine Raumladung aufbauen kann, die die Elektronen auf etwa sechs freien Weglängen bis zur ausreichenden Ionisierung beschleunigt. Mit weiter zunehmender Stromstärke nehmen Schichtabstand und Schichtpotentialdifferenz der Schichten schnell ab, wofür eine Erklärung gegeben wird. Bei einer ganz bestimmten, wiederum genau meßbaren Stromstärke springen die geradzahligen Schichten plötzlich an die ungeradzahligen heran, so daß Schichtpaare entstehen. Die Stromstärke, bei der dieses geschieht, folgt sehr genau dem Gesetz $i = C \cdot p^3$. Bei weiter steigender Stromstärke rücken die geradzahligen Schichten stetig wieder in die Mitte zwischen die ungeradzahligen, so daß schließlich die Schichten wieder wie Einzelschichten aussehen. Nur das jetzt abweichende Aussehen der ersten Schicht und die geringe Schichtpotentialdifferenz beweisen, daß entartete Schichtpaare und keine wirklichen Einzelschichten vorhanden sind. Jetzt liefert jede Schicht der folgenden hinreichend Elektronen von etwa 8 e-Volt Energie, so daß jede Schicht selbst nur noch etwa 12 Volt braucht, um die Elektronen auf die zur ausreichenden Ionisierung erforderliche Energie von etwa 20 e-Volt zu beschleunigen.

Die letzte Veröffentlichung¹⁾ hatten wir mit dem Satz begonnen: „Die Erscheinungsformen und Gesetzmäßigkeiten der Schichtentladung sind zur Genüge erforscht.“

Diese Behauptung hat sich leider bei näherer Prüfung als Irrtum herausgestellt. Gerade die wichtigsten Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten der Schichtentladung in Wasserstoff haben sich bei unseren Versuchen als bisher noch nicht bekannt herausgestellt. Die Ursache dafür ist, daß unzureichende Versuchsbedingungen bisher die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten unmöglich machten.

¹⁾ A. Güntherschulze, W. Bär u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **109**, 293, 1938.

I. Erwärmung des Gases und die Rohrabmessungen.

Es muß immer wieder darauf hingewiesen werden, daß sämtliche Erscheinungen bei den Gasentladungen nicht vom Druck, sondern von der Gasdichte abhängen. Da es nun keine einfachen Verfahren der Bestimmung der Gasdichte selbst gibt, wird statt ihrer der Druck gemessen und als Parameter eingeführt. Das hat aber zur Voraussetzung, daß die Temperatur bei der Entladung entweder nicht merklich höher ist als die des Raumes, oder, wenn sie merklich höher ist, daß sie genau bekannt und überall im Entladungsgefäß die gleiche ist. Für den ersten Fall muß der Energieverbrauch in der Entladung so gering sein wie möglich, der zweite Fall ist kaum realisierbar. Also ist zu fordern, daß erstens der Energieverbrauch in der positiven Säule möglichst klein gemacht wird und zweitens beide Elektroden vollkommen kalt bleiben. Nun tritt erstens die Schichtentladung bei um so geringerem Druck auf, je größer der Durchmesser der positiven Säule ist und zweitens sinkt der Gradient der positiven Säule

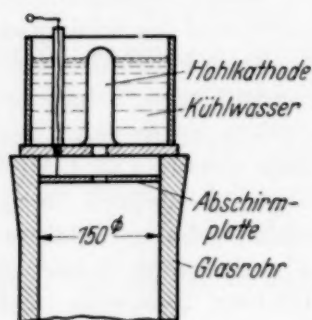


Fig. 1. Kathodenanordnung.

sowohl mit zunehmendem Durchmesser als auch mit abnehmendem Druck. Daraus ergibt sich die erste Forderung: Der Durchmesser der positiven Säule muß so groß gewählt werden wie irgend möglich.

Deshalb wurde für die meisten der im folgenden beschriebenen Versuche ein Rohr von 150 mm Durchmesser und 2 m Länge gewählt, das von der Firma Schott & Gen., Jena, geliefert wurde. Es hat an beiden Seiten verdickte plangeschliffene Enden. Die Breite der ringförmigen Schlifffläche betrug 40 mm. Zur Erfüllung der zweiten Forderung „vollkommen kalte Elektroden“ wurde auf die obere Schlifffläche die Kathode in der in Fig. 1 wiedergegebenen Weise aufgesetzt.

Die Dichtung wurde durch Umgießen mit heißem Klebwachs erzielt. Durch das Kühlwasser wurde sowohl die Hohlkathode als auch die Abschlußplatte kalt gehalten. Die Abschirmplatte verhinderte, daß sich die Glimmentladung auf die untere Fläche der Abschlußplatte setzte und dort eine störende Kathodenzerstäubung hervorrief. Eine derartige Hohlkathode genügender Abmessungen kann bis zu sehr geringen Drucken mit großen Strömen belastet werden, ohne daß irgendeine störende Kathoden-erwärmung auftritt. Mit dem unteren Ende wurde das Rohr auf eine eiserne Grundplatte aufgesetzt. Diese Grundplatte hatte eine solche Masse (10 kg), daß sie sich durch den geringen Anodenfall nicht merklich erwärmte. Fig. 2

gibt die Anordnung. Die Grundplatte enthielt in der Mitte das Pumploch. An dieses schloß sich ein Glaskolben mit destilliertem Kalium an, daran ein Absperrhahn, daran eine Falle für flüssige Luft.

Mit größter Sorgfalt wurde darauf geachtet, daß der Absperrhahn nur geöffnet war, wenn die Falle mit flüssiger Luft gefüllt war, damit nicht die geringsten Spuren Quecksilber in das Rohr gelangen konnten. Denn einmal eingedrungenes Quecksilber ist nur äußerst schwer wieder zu be-

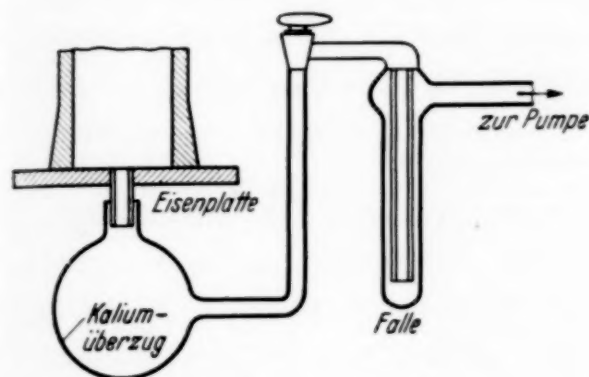


Fig. 2. Anodenanordnung.

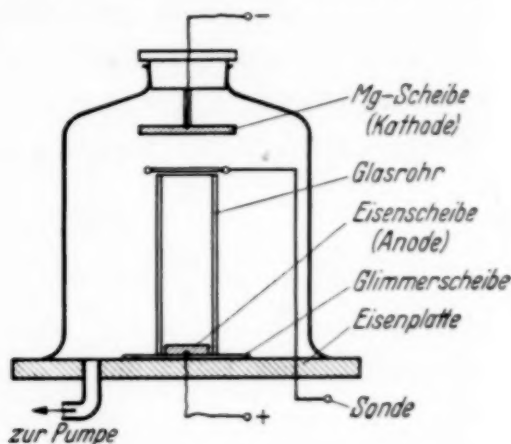


Fig. 3. Rezipient.

seitigen. Wochenlang wurde das Rohr immer wieder mit Wasserstoff und Entladung gespült. Das Volumen des Rohres betrug 35,5 Liter, das Totvolumen bis zum Absperrhahn 0,4 Liter.

Die Übertemperaturen in diesem Rohr betrugen bei den meisten Versuchen einige $^{\circ}\text{C}$, nur bei den größten Stromstärken und den größten Drucken stiegen sie etwas über 10°C hinaus.

Ein zweites Rohr hatte 48 mm Durchmesser und 1,30 m Länge. Seine Kathode war eine Hohlkathode gemäß Fig. 1. Als Anode diente ebenfalls eine starke Eisenplatte. Ein drittes Rohr von 21,5 mm Durchmesser und 28 cm Länge war in einen großen Rezipienten gemäß Fig. 3 eingesetzt. Als Kathode diente in diesem Falle eine Mg-Scheibe von 12 cm Durchmesser und 1,5 cm Dicke. Da sie sich bei den Versuchen erwärmte, wurde diese Anordnung nur zu möglichst kurz dauernden Ergänzungsmessungen über den Einfluß des Rohrdurchmessers verwendet.

II. Der Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und dann zunächst in einem besonderen Rezipienten von 20 Liter Inhalt durch eine Dauereinschaltung bei Gegenwart von P_2O_5 im Rezipienten selbst sauber gebrannt. Damit das P_2O_5 durch die Entladung nicht zersetzt wurde, befand

es sich in einer Porzellanschale, die mit einem feinmaschigen Drahtnetz oben abgeschlossen war. Das Netz fing die Elektronen und Ionen ab. Bei dieser Anordnung bildet das „Buntwerden“ des Wasserstoffes ein außerordentlich empfindliches Reagens auf die Reinheit. Erst wenn die letzten Spuren von Verunreinigungen beseitigt sind, bildet sich eine wundervoll blau leuchtende Schicht über dem rosa Glimmlicht. Sie entsteht durch Anregung vorhandener Spuren von Hg aus einem metastabilen Zustand heraus, der durch die geringsten Verunreinigungen zerstört wird. Der völlig reingebrannte Wasserstoff wurde dann über zwei in Reihe geschaltete Fallen mit flüssiger Luft in ganz langsamem Strom in das Rohr eingelassen, wobei er zum Schluß noch die Kaliumzelle zu passieren hatte.

III. Die Spannungsquelle.

Anfänglich wurde ein Gleichrichteraggregat mit Hochvakuum-Glühkathodengleichrichtern für 4000 Volt mit Glättungskondensatoren und -drosseln benutzt. Die Schichten waren unruhig und unscharf. Es zeigte sich, daß die geringen übriggebliebenen Pulsationen des Gleichstromes die Ursache waren. Deshalb wurden alle weiteren Versuche mit einer Akkumulatorenbatterie von 2500 Volt und 1 Amp. normale Entladestromstärke durchgeführt. Manche Erscheinungen der Schichtentladung sind gegen die geringsten Stromschwankungen außerordentlich empfindlich. Bereits die durch die Kollektorfunkeln einer Gleichstrommaschine hervorgerufenen Hochfrequenzschwankungen können zu schweren Störungen führen.

IV. Das Meßverfahren.

1. Druck: Mit sehr genauen Mc Leods mit Spiegelskala.
2. Die Spannung der positiven Säule mit einem Präzisionsvoltmeter, das zwischen die Abschirmscheibe oben und die Anode unten geschaltet war. Für den Anodenfall wurden 20 Volt abgezogen.
3. Der Schichtabstand SA wurde teils dadurch erhalten, daß die Gesamtlänge der Schichtentladung durch $z - 1$ geteilt wurde, wenn z die Schichtzahl war, teils wurde er unmittelbar mit dem Kathetometer gemessen.
4. Die Schichtpotentialdifferenz SPD ergab sich durch Division der Säulenspannung durch die Zahl der Schichten.

V. Die Meßergebnisse.

1. Eine allgemeine Übersicht über die Erscheinungen. Wird beispielsweise bei einem Druck von 0,50 Torr die Stromstärke allmählich gesteigert,

so ist die Säule bis zu 53 mA ungeschichtet. Die ungeschichtete positive Säule in Wasserstoff hat der eine von uns früher untersucht¹⁾. Bei 53 mA schlägt die Säule unstetig in Schichten um. Es ist entweder eine ungeschichtete Entladung oder klare Schichten mit völlig lichtlosen Zwischenräumen vorhanden. Ein Nebeneinander von ruhenden Schichten und diffuser Helligkeit der ganzen Säule kommt nur bei sehr kleinen Drucken und sehr kleinen Stromdichten vor. Beim Umschlag fällt die Säulenspannung unstetig von 1160 auf 1100 Volt, also um 60 Volt ab. Die entstandenen Schichten sind sämtlich einander völlig gleich. Insbesondere unterscheidet sich die erste Schicht nicht im geringsten von den folgenden. Auf einen dünnen, blauen, scharf abgesetzten Saum folgt genau wie bei der Anodenglimmhaut die eigentliche rote Schicht.

Wird die Stromstärke weiter gesteigert, so nimmt die Zahl der Schichten stetig zu, ihr Abstand ab, bis bei einer Stromstärke von 120 mA Schicht 2, 4, 6 usw. plötzlich an Schicht 1, 3, 5 usw. heranspringt. Die Gesamtzahl der Schichten ändert sich in diesem Augenblick nicht. Es entstehen durch das Heranrücken lediglich Schichtpaare an Stelle der bisherigen symmetrisch angeordneten Schichten. Gleichzeitig tritt eine deutliche Verschiedenheit in dem Aussehen der Schichten zutage. Am deutlichsten in der ersten Schicht. Sie wird rein blau. Auch bei den übrigen Schichten überwiegt jetzt der blaue Ton viel mehr als bisher. Beim Umspringen fällt die Spannung von 1230 auf 1070 Volt, also um 160 Volt ab.

Wird jetzt die Stromstärke weiter vergrößert, so rücken die Schichten 2, 4, 6 usw. ganz allmählich und kontinuierlich von den Schichten 1, 3, 5 usw. wieder weg in die symmetrische Lage zurück. Bei sehr großen relativen Stromstärken (wie man sie nach den Ähnlichkeitsgesetzen auch durch Verringerung des Druckes erhalten kann) sind die geradzahligen Schichten wieder genau in die Mitte zwischen die ungeradzahligen gerückt. Auch ihr Aussehen ist wieder völlig gleich geworden. Nur an der ersten Schicht ist noch deutlich zu erkennen, daß es sich hier um versteckte Schichtpaare handelt. Fig. 4 zeigt den geschilderten Vorgang im Bilde. Es ist also streng zu unterscheiden zwischen

- a) echten Einzelschichten,
- b) Schichtpaaren,
- c) Pseudoeinzelschichten oder entarteten Schichtpaaren.

Zur Schichtform ist allgemein zu sagen: Je höher der Druck und je kleiner die Stromdichte, einen um so spitzeren abgestumpften Kegel mit

¹⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927.

etwas geschweiftem Mantel bilden die Schichten. Je größer die Stromdichte oder je kleiner der Druck wird, um so flacher und abgerundeter werden diese Kegel, bis schließlich bei den kleinsten Drucken kaum noch

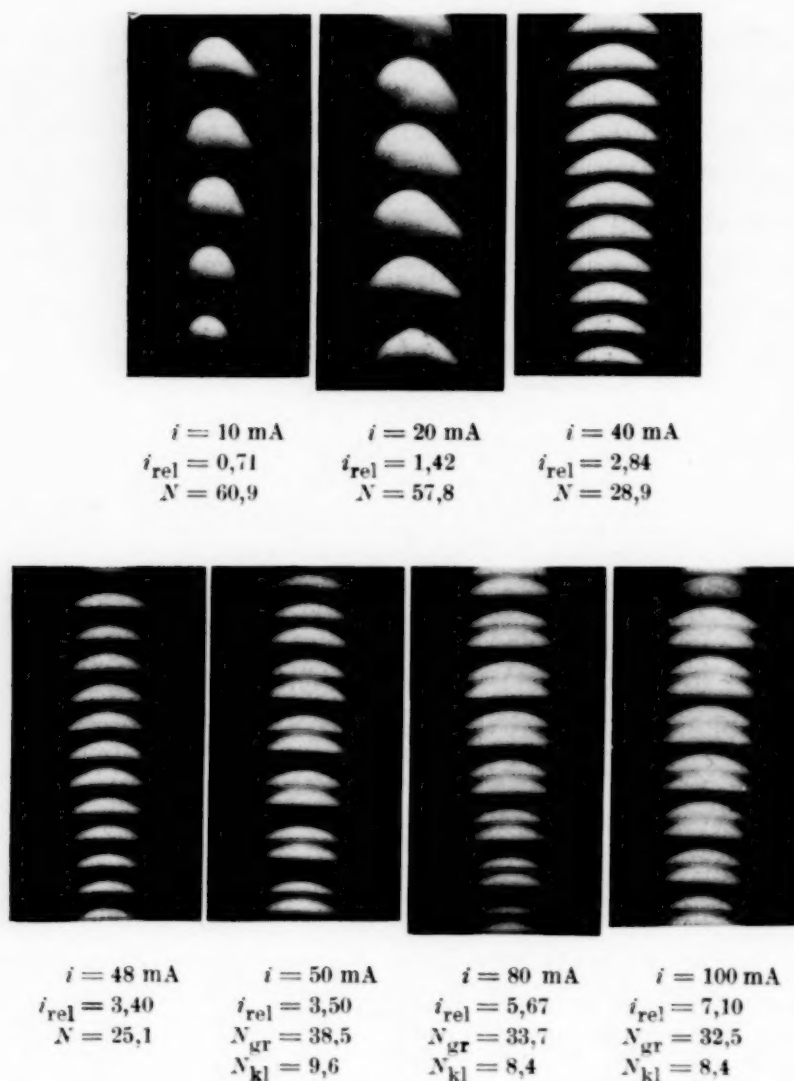


Fig. 4. Reiner Wasserstoff. Rohrdurchmesser: 150 mm; $p = 0,375$ Torr; $i_{rel} = i/p^2$.

gekrümmte, beinahe ebene Schichten mit scharfem Saum und lang gestrecktem, bis zur nächsten Schicht reichendem Schweif entstanden sind (Fig. 4 und 10).

Hiernach ist zu untersuchen:

1. Der Umschlag ungeschichtet—geschichtet.
2. Feldstärke, Schichtabstand, Schichtspannung der Einzelschichten.
3. Der Umschlag Einzelschichten—Schichtpaare.
4. Feldstärke, Schichtabstand, Schichtspannung der Schichtpaare und entarteten Schichtpaare, sämtlich über i , p , r .

2. Der Umschlag ungeschichtet—geschichtet. Fig. 5 zeigt die Umschlagstromstärke in Abhängigkeit vom Druck für drei verschiedene Rohrdurchmesser. Der zur Erzielung von Schichten nötige Strom steigt hiernach mit dem Druck sehr schnell an. Fig. 6 zeigt für das größte störungsfreieste Rohr, mit welcher Genauigkeit dieser Anstieg des Stromes der e -Funktion $\log i = 5,10 \cdot p - 1,15$ (i in mA, p in Torr) folgt. Es entsteht sofort die Frage: Wo kommt bei Gasentladungen eine e -Funktion vor?

Von N_0 gleichzeitig gestarteten Molekülen durchlaufen N_x Moleküle ohne Zusammenstoß eine Strecke x :

$$N_x = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (1)$$

wenn λ die mittlere freie Weglänge ist. Diese Gleichung wenden wir auf Elektronen in Wasserstoff an. Dann ist bei Zimmertemperatur:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{p}{0,053}, \quad (2)$$

p in Torr, λ in cm. Ist ferner N_0 die Zahl der ein Quadratcentimeter in der Feldrichtung in 1 sec durchstoßenden Elektronen, so ist bei konstanter Feldstärke und über dem Querschnitt konstanter Stromdichte:

$$\frac{i}{r^2 \pi} = e \cdot N_0, \quad (3)$$

wenn r der Rohrradius ist. Wird beides eingesetzt und logarithmiert, so ergibt sich:

$$\log i = \frac{x \log e}{0,053} \cdot p - \log (N_x \cdot e_1 r^2 \pi). \quad (4)$$

Daraus folgt, für die Gleichung (1):

$$x = \frac{5,10 \cdot 0,053}{0,434} = 0,623 \text{ cm.} \quad (5)$$

Der mittlere Druck bei den Versuchen war etwa 0,5 Torr mit einem zugehörigen $i = 53$ mA. Bei 0,5 Torr ist die mittlere Elektronenweglänge 0,106 cm.

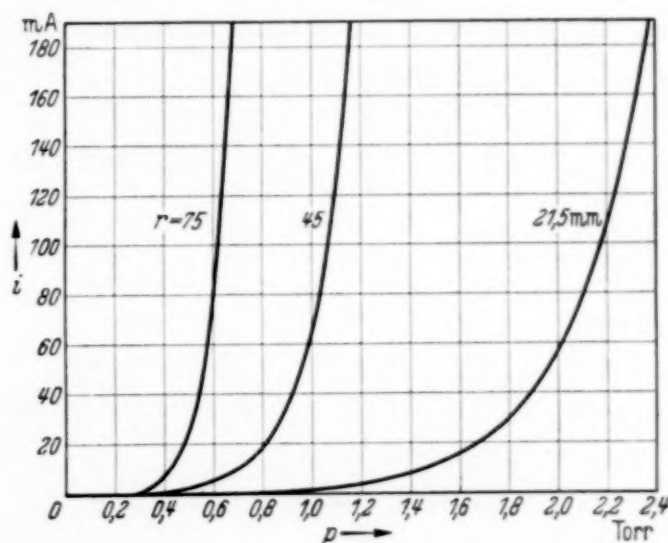


Fig. 5. Stromstärke des Umschlages ungeschichtet—geschichtet über dem Gasdruck.

x ist also in diesem Falle knapp 6 freie Weglängen lang. Von den gestarteten Elektronen legen 2,7 pro Mille diese Strecke ohne Zusammenstöße zurück.

Zur Deutung dieses Befundes machen wir folgende Annahmen:

1. Damit eine Schicht entstehen kann, muß eine feldbildende Raumladung vorhanden sein, die so konzentriert ist, daß auf wenigen freien

Weglängen eine für genügende Ionisierung ausreichende Spannung erreicht wird.

2. Diese Raumladung wird durch diejenigen Elektronen erzeugt, die vom Beginn der Feldzone an die Strecke x ohne Zusammenstöße durchlaufen haben und dann ionisieren. Auf der Strecke x muß also diejenige Spannung liegen, die zu einer hinreichenden Ionisierung erforderlich ist. Wir können vermuten, daß diese Spannung von der Größenordnung des normalen Anodenfalles in Wasserstoff, also von

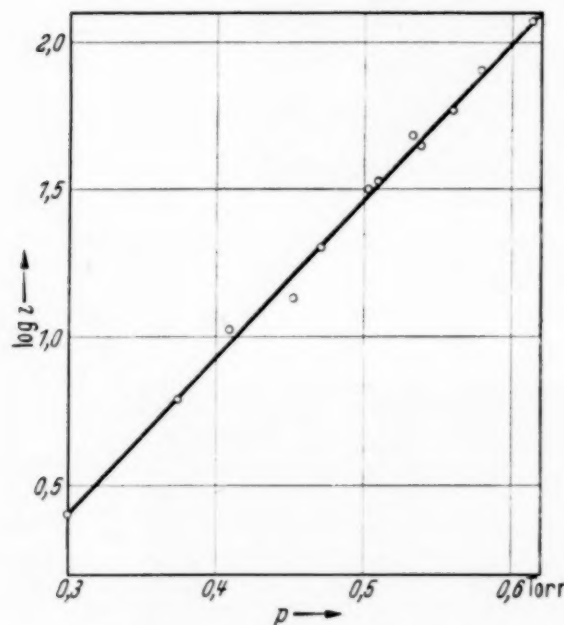


Fig. 6. Die linke Kurve der Fig. 5 in halblogarithmischer Darstellung.

der Größenordnung 18 bis 20 Volt ist. Diese Spannung sei zum Unterschied von der Ionisierungsspannung V_i mit U_J bezeichnet.

Diese Überlegung wäre streng richtig, wenn alle Elektronen, die die Strecke x frei durchlaufen haben, am Ende dieser Strecke zusammenstießen und ionisierten. Wegen der in Wirklichkeit statistisch verteilten Zusammenstöße sind die Überlegungen in ähnlicher Weise zu modifizieren, wie es in der kinetischen Gastheorie üblich ist, wo ja auch zunächst zur Ableitung der Gesetzmäßigkeiten die vereinfachende Annahme gemacht wird, daß alle Weglängen gleich seien. Es zeigt sich dann, daß sich durch Einführung der verfeinerten wirklichen Verhältnisse nur die Koeffizienten, dagegen nichts Prinzipielles ändert. Die gleiche Folge hat die Tatsache, daß die Stromdichte beim Umschlag nicht über den Querschnitt konstant, sondern in der Achse am größten ist.

Nach dem Vorstehenden müßte also in dem angegebenen Beispiel auf etwa 6 freien Weglängen die Spannung U_J liegen. Das ist durchaus

plausibel. Denn der gesamte Schichtabstand beträgt in diesem Beispiel etwa 70 freie Weglängen.

Wird die Gleichung (1) in der allgemeinen Form

$$\log i = m \cdot p - n \quad (1a)$$

geschrieben, so gibt die Tabelle 1 für verschiedene Rohrradien die m - und n -Werte.

Tabelle 1.

r cm	m	n	x cm	Mittleres p Torr	Zugehöriges i mA	Zugehöriges x Freie Weglängen	$\frac{r}{x}$	$p \cdot r$
7,5	5,10	1,15	0,623	0,500	55	6	1,21	3,75
4,5	2,76	0,93	0,337	0,94	45	6	1,33	4,23
2,15	1,43	1,10	0,175	1,80	12	6	1,23	3,87

Von dieser Tabelle zeigt zunächst die vorletzte Spalte, daß bei Verringerung des Rohrradius sich x proportional r ändert. Gleichzeitig ist aber bei mittleren Stromstärken der Druck, bei dem der Umschlag erfolgt, dem Rohrradius umgekehrt proportional, so daß die Entladung stets dann umspringt, wenn x vom Rohrradius unabhängig, etwa 6 freie Weglängen umfaßt. Daß die Werte einigermaßen streuen, rührt daher, daß der Umschlag erstens gegen Verunreinigungen außerordentlich empfindlich ist und daß zweitens die Übertemperatur in der Säule nicht berücksichtigt ist. Sie ist jedoch bei den engeren Röhren und den größten Strömen nicht völlig zu vernachlässigen. Ihre rechnerische Berücksichtigung ist aber so schwierig, daß darauf verzichtet wurde.

Für das weiteste Rohr gibt Tabelle 2 den Zusammenhang zwischen x in Weglängen und der Umschlagsstromstärke.

Tabelle 2.

p Torr	Umschlagsstrom i mA	x freie Weglängen	p Torr	Umschlagsstrom i mA	x freie Weglängen
0,565	150	6,64	0,498	50	5,85
0,545	100	6,41	0,390	10	4,58

Zu der Tabelle sei bemerkt, daß die kleinste Stromstärke von 10 mA einer Stromdichte von nur 56 Mikroamp./cm² entspricht. Die Tabelle 2 veranschaulicht, daß sich x in freien Weglängen gerechnet mit der Stromstärke nur wenig ändert.

Zur Berechnung des Wertes N_x ist die Kenntnis der Konstanten c_1 erforderlich, die fehlt. Dagegen läßt sich für zwei Röhren 1 und 2 ableiten:

$$\log \frac{N_{x1} r_1^2}{N_{x2} r_2^2} = n_1 - n_2. \quad (6)$$

Nun ergibt sich aus Tabelle 1, daß n mit der unvermeidlichen Streuung konstant, d. h. $n_1 - n_2 = 0$ ist, d. h. es verhalten sich die N_x -Werte in verschiedenen Röhren umgekehrt wie die Rohrquerschnitte.

Damit ist das Entstehen der Schichten in reinem Wasserstoff vollständig beschrieben. Die Schichten entstehen, wenn bei gegebenem Rohrradius und Druck die Stromstärken so groß gemacht werden, daß sich durch Stoßionisation eine Raumladung aufbauen kann, die so konzentriert ist, daß sie auf etwa 6 freien Weglängen die zur hinreichenden Ionisierung nötige Spannung erzeugt. Sobald dieser Zustand möglich wird, tritt er ein, weil er der stabilere ist, und er ist der stabilere, weil er weniger Spannung verbraucht als der ungeschichtete. Er verbraucht aber weniger Spannung, weil die Elektronen bei allmählicher Beschleunigung infolge des schnellen Anstieges des Stoßverlustfaktors mit der Elektronentemperatur mehr Energie durch unelastische Stöße verlieren, ehe sie die Ionisierungsenergie erreichen, als bei schneller Beschleunigung.

Tabelle 3. Echte Einzelschichten unmittelbar nach dem Umschlag aus der ungeschichteten Säule. $r = 21,5$ mm.

p Torr	i mA	SA cm	SPD Volt	\mathcal{E} V/cm	N
2,44	75	2,11	54,2	25,7	100
2,13	59	2,35	52,7	23,6	94
2,03	41	2,59	58,9	24,0	99
1,91	27	2,75	60,0	23,1	99
1,79	16	3,10	64,2	22,2	105
1,69	12	2,68	55,8	22,1	85

Tabelle 4. Echte Einzelschichten unmittelbar nach dem Umschlag aus der ungeschichteten Säule. $r = 75$ mm.

p Torr	i mA	SA cm	SPD Volt	\mathcal{E} V/cm	N
0,545	85	6,71	44,6	6,65	69
0,520	52	7,40	48,9	6,60	73
0,494	44,3	8,59	54,8	6,38	80
0,485	38,7	8,33	51,1	6,14	76
0,457	32,7	9,30	55,9	6,01	80
0,423	18,6	9,86	57,8	5,86	79
0,385	10,7	9,45	52,6	5,57	69

In der vorhergehenden Veröffentlichung hatten wir die Hypothese aufgestellt, daß die Schichtentladung und die Anodenglimmhaut ganz eng verbundene Erscheinungen seien. Im Zusammenhang damit sei hier darauf hingewiesen, daß auch in der Anodenglimmhaut auf höchstens 6 freien Weglängen die für die erforderliche Ionisierung hinreichende Spannung U_J liegt¹⁾.

Die beiden vorstehenden Tabellen 3 und 4 geben die einzelnen Größen: Schichtabstand SA ; Schichtpotentialdifferenz SPD ; die mittlere Feldstärke \mathfrak{E} und die Zahl N der auf eine Schicht entfallenden freien Weglängen für das kleinste und größte Rohr unmittelbar nach dem Umschlag der Entladung in Abhängigkeit vom Gasdruck. Aus ihnen lassen sich für gleiche Stromdichten folgende Gesetze ableiten:

$$1. \quad \mathfrak{E} = \frac{462}{r}, \quad (7)$$

$$2. \quad SA = \frac{0,710}{\sqrt{r}}, \quad (8)$$

$$3. \quad SPD = \frac{328}{\sqrt{r}}. \quad (9)$$

3. *Die echten Einzelschichten.* Wenn die Einzelschichten durch Umschlag aus der ungeschichteten Entladung gerade entstanden sind, ist ihr Abstand nach Fig. 4 recht groß. Er beträgt beim größten Rohr 70 bis 80 Elektronenweglängen, bei engeren Röhren noch mehr. Auch die Schichtpotentialdifferenz ist groß. Sie beträgt bis 60 Volt. Der größte Teil dieser Spannung wird in elastischen und unelastischen Stößen zwischen den Schichten verbraucht.

Nun ist zu überlegen, was geschieht, wenn die Stromstärke über den Umschlagswert hinaus vergrößert wird. Dann würde, wenn alles andere unverändert bliebe, die Raumladung größer, die Spannung U_J größer und damit die Ionenbildung (da mit U_J die Ionisierungsausbeute schnell ansteigt) sehr viel größer werden als nötig ist. Folglich wird die Raumladung durch Absenken der Spannung U_J verkleinert. Wenn also, was wir vorläufig in erster Näherung annehmen wollen, der Säulengradient, der durch Abwanderung der positiven Ionen zur Gefäßwand und die Verluste durch unelastische Stöße bedingt ist, von der Stromstärke unabhängig ist, so kann jetzt der Ionisierungsvorgang häufiger stattfinden, weil U_J geringer geworden ist. Die Schichten rücken also näher zusammen. Infolgedessen werden aber pro Schicht weniger neue Ionen benötigt. Es kann also U_J

¹⁾ A. Güntherschulze u. Herbert Schnitger, ZS. f. Phys. **104**, 395, 1937.

noch etwas weiter abnehmen und die Schichten noch etwas näher zusammenrücken. Drittens werden dadurch Strecken mit unelastischen Stößen eingespart, denn die für die Ionisierungsstrecke nötige Spannung ist ja bereits durch U_J abgegolten. Fig. 7 zeigt die starke Abnahme der Schichtpotentialdifferenz und des Schichtabstandes mit zunehmender Stromdichte, zu der die oben geschilderten Ursachen führen.

Diese Verhältnisse lassen sich auch unmittelbar optisch aus den Schichten herauslesen. W. Finkelburg, E. Lau und O. Reichenheim haben sehr interessante Versuche über die Anregungsdispersion des Viellinienspektrums mitgeteilt¹⁾.

Danach werden bei der geringsten Elektronenenergie das blaue Kontinuum und erst bei höherer die roten Linien des Viellinienspektrums angeregt. Deshalb hat jede Anregungszone in Wasserstoff, z. B. auch die Anodenglimmhaut, einen tiefblauen Saum, auf den eine rosa Schicht folgt. Werden nun die Elektronen auf wenigen Weglängen auf Spannungen beschleunigt, die beträchtlich oberhalb der Anregungsspannung des blauen Saumes liegen, so überwiegt das Rosa. Der blaue Saum ist dünn und schwach ausgeprägt. Je niedriger aber die maximale Spannung wird, bis zu der die Elektronen beschleunigt werden, um so häufiger wird die Zahl der Elektronen, die gerade die zur Anregung der blauen Linien günstigste Geschwindigkeit haben, um so heller und breiter wird also der blaue Saum.

Nun ergibt die unmittelbare Beobachtung der Schichten bereits, daß das bei ihnen der Fall ist. Sind die Schichten eben durch Umschlag aus der ungeschichteten Säule entstanden, so ist ihr blauer Saum so dünn und schwach, daß sie völlig rot erscheinen. Neubert²⁾, dem wir die ersten sehr sorgfältigen, allerdings durch Übertemperatur hoffnungslos verwirrten Messungen verdanken, hat sie „weite rote Schichten“ genannt. Je mehr aber die Stromstärke über den Umschlagswert hinaus vergrößert wird, um so breiter und intensiver wird der blaue Saum. Die folgende Tabelle gibt seine mit dem Kathetometer, also verhältnismäßig roh gemessene Dicke über der Stromstärke.

$p = 0,385 \text{ Torr.}$		Tabelle 5.		$p = 0,309 \text{ Torr.}$	
i mA	d cm	i mA	d cm	i mA	d cm
11	0,1	40	0,3	16	0,20
20	0,2	60	0,4	30	0,35
				40	0,65
				75	1,30

¹⁾ ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930; Ann. d. Phys. (5) **5**, 296, 1930. — ²⁾ Phys. ZS. **15**, 430, 1914; Dissert. 1913.

Der Gesamteindruck geht mit zunehmender Stromstärke von Rot nach Blau über.

Wir hatten oben vorläufig angenommen, der Gradient sei von der Stromstärke unabhängig, also konstant. Weiter hatten wir hervorgehoben, daß durch das Aneinanderrücken der Schichten Spannung eingespart wird. Hiernach sollte die gesamte Säulenspannung U — mit zunehmender Stromstärke — etwas abnehmen. Ein Blick auf Fig. 7 lehrt, daß sie das anfänglich

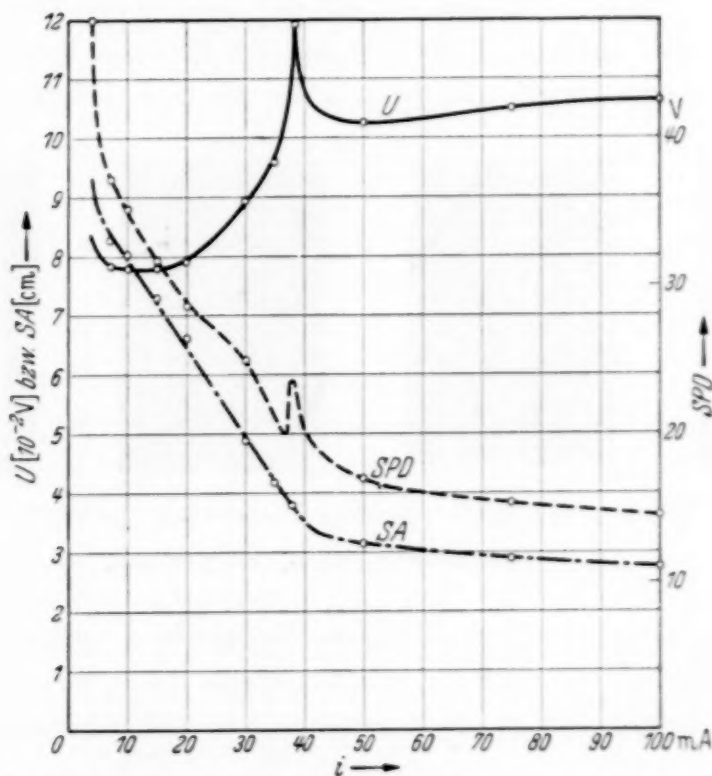


Fig. 7. Gesamtspannung U , Schichtpotentialdifferenz z und Schichtabstand in Abhängigkeit vom Strom. $p = 0,337$ Torr.

auch tut. Bald aber, bei 15 mA, wird ein Minimum durchlaufen und von da an steigt sie beschleunigt, und zwar recht beträchtlich von 780 bis auf 1190 Volt an.

Woher kommt das? Es hat zwei Ursachen. Die eine davon schreibt die Entladung selbst für den an, der ihre Schrift zu lesen versteht. Fig. 8 zeigt eine ungeschichtete Entladung im größten Rohr bei verschiedenen Stromstärken. Bei 12 mA liegt eine völlig ungeschichtete Säule vor. Sie erfüllt den gesamten Rohrquerschnitt gleichmäßig. Die Säulenspannung ist 3000 Volt. Offenbar ist hier die Stromstärke im Vergleich zu dem großen Rohrquerschnitt und hohem Druck so gering, daß eine nützliche Raumladung unmöglich ist. Etwas unterhalb von 25 mA schlägt die Entladung jedoch in die Form des zweiten Bildes ($i = 25$ mA) um. Sie erfüllt nur

noch etwa 30% des Rohrquerschnittes. Gleichzeitig fällt die Spannung auf 2750 Volt ab. Die ganze kontrahierte Säule flimmert, ein Zeichen, daß sie ein Gewoge schnell wechselnder, völlig instabiler Schichten ist. Bei 50 mA hat sich die Säule auf 40% und bei 100 mA auf 80% des Querschnittes ausgedehnt. Die Spannung hat sich dabei nicht wesentlich geändert. Das Flimmern ist stärker geworden. Auch Fig. 4 läßt deutlich erkennen, daß bei kleiner Stromdichte die Helligkeit, also auch die Stromdichte in der Achse viel größer ist, als am Rande der Entladung. Das gleiche ergibt sich noch deutlicher, wenn eine Säule in der Richtung der Längsachse anvisiert wird. Je mehr aber die Stromstärken vergrößert

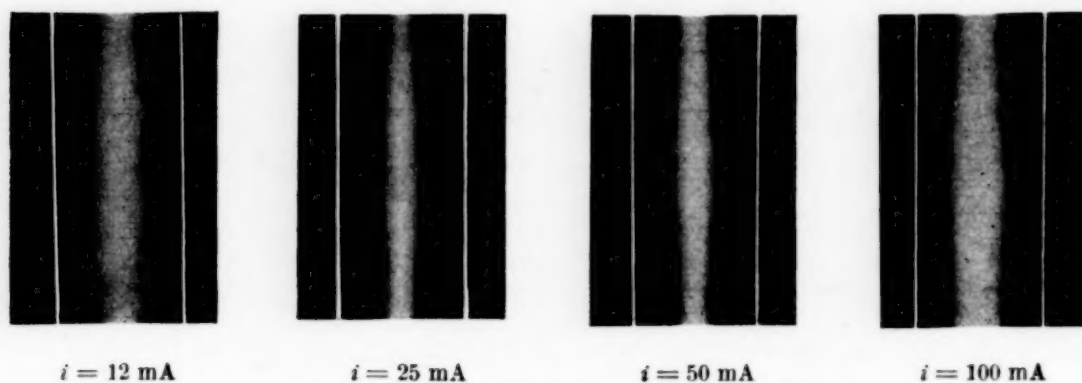


Fig. 8. Ungeschichtete Säule. $p = 1,17 \text{ Torr}$.

werden, um so mehr verschwindet dieser Unterschied zwischen Achse und Rand. Bei großen Stromdichten, wie sie relativ durch Druckverringerung bequem zu erreichen sind, ist die Stromdichte über den ganzen Querschnitt fast konstant. Infolge dieser Verlagerung der Stromdichte von der Achse zum Rand nimmt aber die Ionendichte am Rande schneller zu als der Strom, also auch die Ionenverluste in die Langmuir-Zone hinein, folglich muß die Gesamtspannung steigen.

Die zweite Ursache für den nach Fig. 7 so starken Anstieg der Gesamtspannung bis zur Schichtpaarbildung ist die Zunahme der Verluste durch unelastische Stöße im Anregungsgebiet mit der Zunahme der Schichtzahl. Die Gesamthelligkeit der geschichteten Säule nimmt noch schneller zu als die Zahl der Schichtpaare. Die dadurch hervorgerufene vermehrte Energieabgabe kann nur durch eine entsprechende Zunahme der Gesamtspannung gedeckt werden.

Warum ist aber der Strom bei kleiner Stromstärke in der Achse konzentriert, bei großer nicht? Das umgekehrte Phänomen, die Zusammenziehung in der Achse durch Übertemperatur bei großer Stromstärke ist bekannt. Auch hier schreibt die Schichtentladung die Erklärung selbst

und die Anodenglimmhaut bestätigt sie. Die Anodenglimmhaut lehrt uns, daß die Entladung, sobald sie an der Anode ionisieren muß, sich auf eine ganz bestimmte Mindeststromstärke zusammenzieht, weil dann die Ionisierung mit weniger Spannung möglich ist, als ohne diese Zusammenziehung¹⁾. Das gilt genau so für die Schichtentladung. Solange nun die Stromstärke noch nicht so groß ist, daß diese erwünschte Stromdichte über den ganzen Rohrquerschnitt zur Verfügung gestellt werden kann, hat die Entladung das Bestreben, nur einen Bruchteil des Rohrquerschnittes auszufüllen. Infolge der unvermeidlichen seitlichen Diffusion ist aber eine nur teilweise Ausfüllung des Rohrquerschnittes nicht restlos möglich. Ein Teil der Elektronen wird immer außerhalb dieser begünstigten Zone, also mit geringerer Stromdichte strömen. Aus den oben angegebenen Gründen erreichen diese die Fähigkeit zu ionisieren erst nach einer längeren Strecke als die der Hauptzone. Sie bilden den von der Kathode weggebogenen Rand der Schichten der Fig. 4. Diesen Schweif muß der eigentliche zentrale Schichtkopf mit sich schleppen. Der Schweif würde sich ganz von ihm entfernen und eigene Schichten größerer Abstände bilden, wenn er nicht einen Teil seiner Raumladung durch seitliche Diffusion vom Kopf bezöge und dadurch von ihm abhängig wäre. Vielleicht ist eine der Ursachen des Umschlages geschichtet—ungeschichtet bei zu geringer Stromdichte, daß die Kopf und Schweif auseinanderzerrenden Kräfte größer werden als die zusammenhaltenden. Je größer aber der Strom wird, ein um so größerer Teil des Querschnittes kann vom zentralen Kopf ausgefüllt werden, um so geringer wird der zurückgebogene Schweif, um so flacher also die ganze Schicht. Bei sehr großer Stromstärke und damit einer Stromdichte, bei der eine weitere Zusammenziehung keinen Spannungsgewinn mehr einbringt, sind die Schichten fast völlig flach. Nur die Diffusion der positiven Ionen in die Langmuir-Zone hinein krümmt sie noch ein wenig.

Hiernach haben wir, strenggenommen, die gesamten Erscheinungen der positiven Säule in Wasserstoff in drei Gebiete einzuteilen, nämlich:

1. Stromstärke so schwach, daß Raumladungsbildung unmöglich; gleichmäßige Querschnittserfüllung; völlig ungeschichtete Säule.

2. Stromstärke so groß, daß durch eine kräftige Zusammenziehung der Entladung eine fördernde Raumladungsbildung (250 Volt Spannungsersparnis) gelingt, aber instabil bleibt: Die Störung durch seitliche Diffusions-elektronen überwiegt die Ordnung durch die zentralen Elektronen. Gebiet der instabilen Schichten.

¹⁾ A. Güntherschulze, W. Bär u. Hans Betz, l. c.

3. Stromstärke so groß, daß Umschlag in labile Schichten möglich wird. Ordnung durch die zentralen Elektronen überwiegt die Störung durch die seitlichen Diffusionselektronen: Gebiet der stabilen Schichten.

4. *Die Schichtpaare.* In Fig. 7 ist infolge der schnellen Abnahme des Schichtabstandes die Schichtpotentialdifferenz bei 37 mA auf 20 Volt gesunken. Da nun die Spannung, bei der eine merkliche Ionisierung einsetzt, in H_2 bei 18 Volt liegt und auch etwas Spannung für die elastischen und unelastischen Stoßverluste zwischen den Schichten benötigt wird, kann es bei weiter steigendem Strom mit der Abnahme der Schichtpotentialdifferenz nicht mehr so weiter gehen.

Um doch noch weiterzukommen, wendet die Schichtentladung einen sehr schlaun Trick an: sie läßt die geradzahligen Schichten an die ungeradzahligen heranspringen. Sie bildet Schichtpaare, die jetzt den doppelten Schichtabstand und damit auch die doppelte Schichtpotentialdifferenz zur Verfügung haben. Diese doppelte Schichtpotentialdifferenz wird durch das Heranspringen in zwei ungleiche Teile geteilt, und zwar nach den Messungen in $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$. Infolge dieser Maßnahme kann die Schichtpotentialdifferenz soweit sinken, daß auf ein Schichtpaar noch mindestens $20 \cdot \frac{3}{2} = 30$ Volt kommen. Dann kommen nämlich auf $\frac{2}{3}$ dieses Schichtpaarabstandes gerade noch 20 Volt. Rechnet man eine mittlere Schichtpotentialdifferenz für Einzelschichten aus, so ergeben sich 15,0 Volt pro Einzelschicht.

Fig. 7 zeigt, daß diese Schichtpotentialdifferenz bei 80 mA erreicht wird. Dann bleibt für den kleinen Schichtabstand von $\frac{1}{3}$ Schichtpaarlänge nur eine Spannung von 10 Volt übrig. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Spannung kann aber in der Schicht ionisiert werden, weil die aus der vorhergehenden ungeradzahligen Schicht (an die die folgende geradzahlige herangesprungen ist) stammenden Elektronen ihre Energie infolge des geringen Schichtabstandes noch nicht durch unelastische Stöße größtenteils verloren haben, sondern noch genügend von ihnen vorhanden sind, die über 10 Volt Restenergie verfügen. Bis zu einem solchen Abstand ist nämlich die zweite Schicht an die erste herangesprungen; dadurch ist ihre Sprungweite gegeben.

Auch dieses läßt sich aus den Schichten unmittelbar herauslesen. Während nämlich der Kopf der ersten Schicht eines Paares scharf ist und blauen Saum und darauf folgende rosa Zone gut gegeneinander abgegrenzt enthält, wie es sein muß, wenn alle Elektronen gleichmäßig von kleiner Geschwindigkeit aus auf wenigen Weglängen beschleunigt werden, sind die Farben der zweiten Schicht des Paares durcheinandergemengt und

verwaschen. Ein Zeichen, daß hier die Beschleunigung von einer Stufe beträchtlicher Höhe aus erfolgt, um welche sich die Einzelenergien statistisch verteilen, so daß alle möglichen Energien durcheinander vorkommen.

Da die geradzahigen Schichten auf diese Weise einen Teil der bisher nutzlos im Schichtzwischenraum erzeugten Energie der vorhergehenden ungeradzahigen Schichten nutzbar verwenden, kann die Gesamtspannung der Säule bei der Schichtpaarbildung wieder entsprechend abfallen, wie es Fig. 7 zeigt. Es sei jedoch hervorgehoben, daß der in Fig. 7 wiedergegebene Verlauf der Gesamtspannung U nur dann gefunden wird, wenn es gelingt, alle Schichten im Rohr zugleich zur Paarbildung zu bringen. Erfolgt die

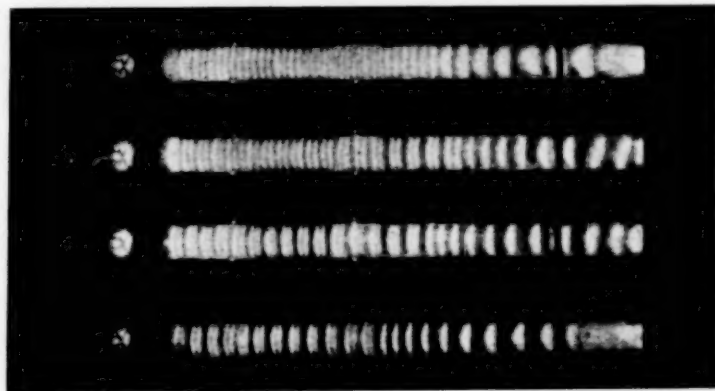


Fig. 9.

Paarbildung allmählich innerhalb einiger Prozent Stromstärkezunahme, so ist die Spitze der U -Kurve von Fig. 7 ganz verschliffen.

Die Bildung der Schichtpaare erfolgt außerordentlich genau bei einer ganz bestimmten Stromstärke, die von der Gasdichte, dem Rohrradius und leider auch sehr stark von der Reinheit des Gases abhängt. Enthält der Wasserstoff geringfügige Mengen von Quecksilberdampf, die spektral noch kaum auffallen, so ist es ganz unmöglich, Schichtpaare zu erzeugen.

Infolge der Empfindlichkeit der Paarbildung gegen Änderungen der Gasdichte ist es sehr schwer, sie im ganzen Rohr völlig gleichzeitig zu bekommen. Der Umstand, daß in einem senkrecht gestellten Rohr die Temperatur oben ein wenig größer und infolgedessen die Gasdichte ein wenig kleiner ist als unten, genügt, um die Schichtpaarbildung zuerst nur oben und erst bei einem einige Prozent größeren Strom auch unten zustande kommen zu lassen.

Diese Empfindlichkeit macht verständlich, daß bei den bisherigen Forschungsarbeiten über die Schichtentladung die Bedeutung und die Gesetzmäßigkeiten der Schichtpaarbildung nicht erkannt werden konnten.

Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung das nachstehende Bild, das aus der Arbeit von Neubert entnommen worden ist.

Hier sieht man im Entladungsrohr links Einzelschichten, rechts Schichtpaare. Der Grund ist offensichtlich: Rechts ist eine Glühkathode, die Temperatur im Rohr nimmt also von rechts nach links ab, die Dichte zu, und zwar offenbar ganz beträchtlich. Deshalb sind rechts Schichtpaare, links Einzelschichten. Tauchte Neubert die Röhre in ein Wasserbad, so entstanden die roten Schichten überall. Natürlich, weil jetzt durch die Kühlung die Dichte größer wurde. Neubert gibt Verunreinigungen, die je nach der Temperatur frei oder gebunden seien, als Ursache an. Zweifellos spielen Verunreinigungen bei den Schichten eine große Rolle, aber die Ursache der Schichtpaarbildung sind sie keineswegs, im Gegenteil, sie hindern sie. Den Zusammenhang zwischen Schichtpaarbildung und Stromstärke gibt die Tabelle 6.

Tabelle 6. Stromstärke der Schichtpaarbildung in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Rohrradien.

$r = 75 \text{ mm}$			$r = 48 \text{ mm}$			$r = 21,5 \text{ mm}$			
p Torr	i Umschlag mA	$\frac{\sqrt[3]{i}}{p} = C$	p Torr	i Umschlag mA	$\frac{\sqrt[3]{i}}{p} = C$	p Torr	i Umschlag mA	$\frac{\sqrt[3]{i}}{p} = C$	
0,560	150	9,50	0,990	160	5,49	1,96	61,0	2,01	
0,539	118,5	9,12	0,906	105	5,20	1,82	47,0	1,98	
0,510	102,0	9,18	0,820	76,0	5,17	1,58	32,3	2,02	
0,452	74,7	9,31	0,745	60,8	5,29	1,28	17,4	2,03	
0,408	60,5	9,61	0,668	46,3	5,38	0,93	6,4	2,00	
0,375	48,1	9,69	0,614	35,8	5,37	0,759	3,55	2,10	
0,337	37,8	9,95	0,555	27,3	5,42	Mittel:		2,02	
0,296	26,9	10,11	0,506	20,3	5,38				
0,218	11,4	10,32	0,455	14,8	5,39				
Mittel:		9,64	0,416	10,9	5,33				
			0,378	7,6	5,20				
			0,340	5,6	5,23				
			Mittel:		5,32				

Diese Tabelle zeigt, daß beispielsweise für $r = 48 \text{ mm}$ innerhalb des außerordentlich großen Bereiches von 160 bis 5 mA die Beziehung $\frac{\sqrt[3]{i}}{p} = \text{Const}$ mit verblüffender Genauigkeit gilt. Am schlechtesten ist die Konstanz gerade bei dem weitesten Rohr. Hier sind aber die Stromdichten auch schon außerordentlich gering, so daß vielleicht schon eine Maxwell-Verteilung der Elektronen nicht mehr überall möglich ist.

Die Tabelle 7 gibt die Konstante $\frac{\sqrt[3]{i}}{p}$ in Abhängigkeit vom Rohrradius.

Beide sind für kleine Rohrradien zahlenmäßig nahezu identisch.

Tabelle 7.

r cm	$\frac{\sqrt[3]{i}}{p}$	r cm	$\frac{\sqrt[3]{i}}{p}$
1,5	1,46	4,8	5,32
2,15	2,02	7,5	9,64

Es folgt also für nicht zu großen Rohrdurchmesser das einfache Gesetz der Umschlagsstromstärke für Schichtpaare:

$$i_u = (r \cdot p)^3. \quad (10)$$

Würde die Schichtpaarbildung immer bei der gleichen Stromdichte eintreten, so würde nach den Ähnlichkeitsgesetzen gelten:

$$\frac{i}{r^2} = c \cdot p^2, \quad i = c (r \cdot p)^2. \quad (11)$$

Daß statt dessen die Beziehung (10) gilt, beweist, daß der Umschlag nicht bei gleicher Stromdichte, sondern offenbar bei gleicher Raumladungsdichte eintritt. Die Raumladung aber verschwindet nach der Rohrwandung. Der Ionenverlust ist durch die Rohrwandfläche gegeben. Für 1 cm Länge ist diese $2r\pi$, also kommt noch einmal der Faktor r und da r und p vertauschbar sind, auch der Faktor p hinzu. Daher also die dritte Potenz. Tabelle 8 gibt die Größen SA , SPD , \mathcal{E} und N beim Umschlag in Schichtpaare für das größte und kleinste Rohr. Aus ihr ergeben sich für vergleichbare Stromstärken nicht so klare Gesetzmäßigkeiten, wie beim Umschlag ungeschichtet—geschichtet.

Tabelle 8. Unmittelbar nach Umschlag in Schichtpaare.

1. $r = 75$ mm.

p Torr	i mA	$SA_{\text{groß}}$ cm	SA_{klein} cm	$\frac{SA_{\text{kl}}}{SA_{\text{gr}}}$	\mathcal{E} V/cm	SPD der Paare Volt	N_{klein}	N der Paare
0,457	102	4,00	1,97	0,329	6,45	38,6	17	52
0,423	85,3	3,93	1,82	0,317	6,36	36,6	15	46
0,385	71,0	4,15	1,84	0,307	5,78	34,7	13	44
0,309	38	4,55	2,25	0,331	4,59	31,2	13	40
0,226	19,2	5,46	2,57	0,320	4,18	33,6	11	34
0,140	5,5	7,01	3,96	0,361	3,20	35,1	11	29

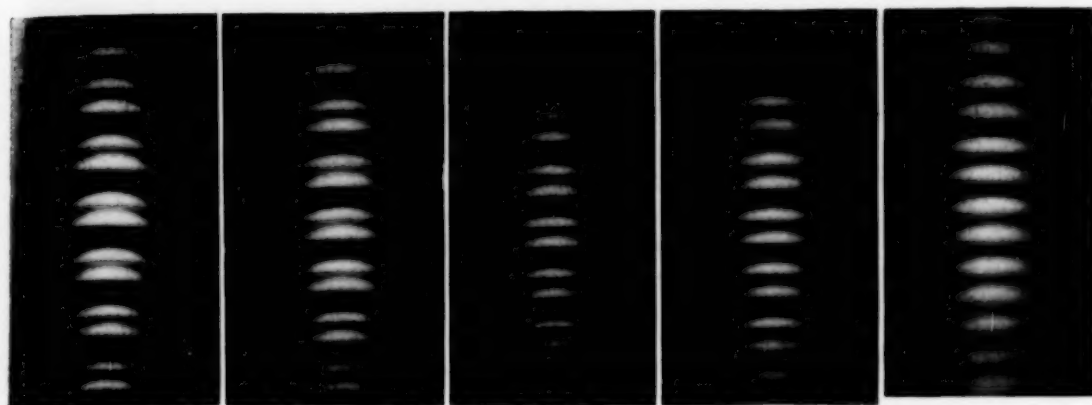
2. $r = 21,5$ mm.

p Torr	i mA	SA der Paare cm	\mathcal{E} V/cm	SPD Volt	N der Paare
1,79	73,5	2,13	22,0	46,9	72
1,69	58,5	2,32	21,4	49,6	74
1,58	48,0	2,09	21,8	45,5	62
1,33	27,0	2,19	19,6	42,9	55
0,96	9,9	2,68	16,0	42,9	49

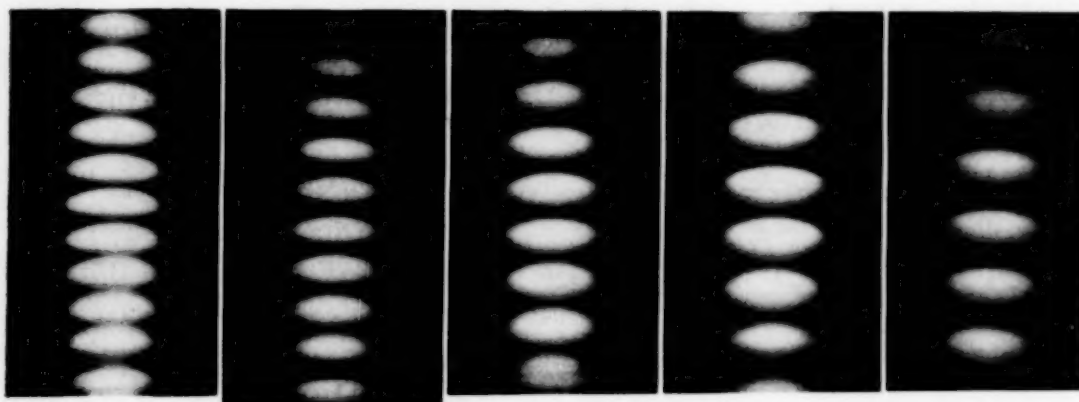
5. *Die entarteten Schichtpaare.* Wenn die Stromstärke nach der Paarbildung weiter vergrößert wird, rückt in Fig. 4 die Zone A , in welcher noch hinreichende Elektronenmengen mindestens 10 e-Volt Energie haben, weiter von den ungeradzahligen Schichtköpfen weg. Infolgedessen können aber auch die herangesprungenen Schichten wieder etwas weiter von den ungeraden Schichtköpfen wegrücken. Dadurch wird die vor den folgenden Schichtköpfen verfügbare Elektronenenergie größer. Die ungeraden Schichten kommen also mit weniger Energie aus.

Ist der Strom sehr groß geworden, so ist die herangesprungene Schicht wieder fast völlig in die Mitte gerückt. Jede Schicht liefert der folgenden Elektronen von etwa 10 e-Volt. Das ist wiederum unmittelbar aus der Schichtentladung abzulesen. Während nämlich bei den Schichten großen Abstandes unmittelbar nach dem Umschlag ungeschichtet—geschichtet zwischen den Schichten ein völlig dunkler Zwischenraum von etwa 60 freien Weglängen sich befindet, ist dieser Zwischenraum bei den unechten Schichten, die fast völlig gleiche Abstände haben, bis auf weniger als eine Weglänge zusammengeschrumpft. Die Leuchtzonen stoßen fast ohne Zwischenraum aneinander. Fig. 10 zeigt diese Entwicklung, wobei nicht der Strom vergrößert, sondern der Druck verringert ist, was ja einander äquivalent ist. Gleichzeitig wird bei der Druckabnahme noch weiter an Spannung gespart. Bei sehr geringen Drucken, bei denen die Zahl der auf eine Schicht entfallenden Weglängen nur noch etwa 6 ist, sinkt die Spannung pro Einzelschicht bis auf knapp 12 Volt. Dieser geringe Betrag war nach der bisherigen Auffassung, wonach jede Schicht die Ionisierungsspannung braucht, unverständlich; denn in jeder Schicht treten Linien auf, die 15 Volt und mehr brauchen. Nach den neuen Vorstellungen vermag aber jede Schicht mit 12 Volt zu ionisieren, weil sie die restlichen etwa 8 Volt aus der vorhergehenden Schicht geliefert erhält.

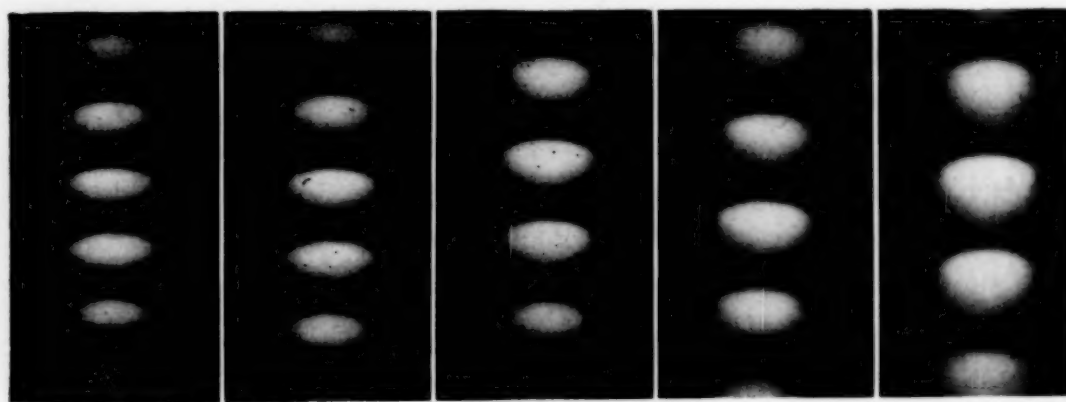
Fig. 11 zeigt die besprochenen Elektronen-Energieverhältnisse schematisch.



$p = 0,349 \text{ Torr}$	$p = 0,309 \text{ Torr}$	$p = 0,273 \text{ Torr}$	$p = 0,233 \text{ Torr}$	$p = 0,186 \text{ Torr}$
$i_{\text{rel}} = 410$	$i_{\text{rel}} = 531$	$i_{\text{rel}} = 671$	$i_{\text{rel}} = 919$	$i_{\text{rel}} = 1440$
$N_{\text{gr}} = 36,7$	$N_{\text{gr}} = 30,0$	$N_{\text{gr}} = 25,6$	$N_{\text{gr}} = 23,5$	$N_{\text{gr}} = 19,1$
$N_{\text{kl}} = 8,7$	$N_{\text{kl}} = 7,7$	$N_{\text{kl}} = 6,8$	$N_{\text{kl}} = 6,4$	$N_{\text{kl}} = 6,2$



$p = 0,169 \text{ Torr}$	$p = 0,123 \text{ Torr}$	$p = 0,0964 \text{ Torr}$	$p = 0,0810 \text{ Torr}$	$0,0665 \text{ Torr}$
$i_{\text{rel}} = 1750$	$i_{\text{rel}} = 3310$	$i_{\text{rel}} = 5380$	$i_{\text{rel}} = 7620$	$i_{\text{rel}} = 11900$
$N = 27,1$	$N = 22,5$	$N = 20,6$	$N = 19,8$	$N = 9,2$



$p = 0,0548 \text{ Torr}$	$p = 0,0475 \text{ Torr}$	$p = 0,0390 \text{ Torr}$	$p = 0,0390 \text{ Torr}$	$p = 0,0269 \text{ Torr}$
$i_{\text{rel}} = 16700$	$i_{\text{rel}} = 22100$	$i_{\text{rel}} = 33000$	$i_{\text{rel}} = 44700$	$i_{\text{rel}} = 69000$
$N = 8,3$	$N = 8,08$	$N = 7,4$	$N = 6,9$	$N = 6,0$

Fig. 10. Reiner Wasserstoff. Rohrdurchmesser 150 mm; $i = 50 \text{ mA}$; $i_{\text{rel}} = i/p^2$.

Für den mittleren Gradienten \mathfrak{E} der Säule gilt bei den größten benutzten Stromstärken von 150 mA in dem weitesten Rohr innerhalb des gesamten untersuchten Druckbereiches von 1,04 bis zu 0,0346 Torr, wie Tabelle 9

zeigt, mit guter Genauigkeit die Formel:

$$\mathfrak{E} = 10,96 \cdot p^{2/3}.$$

Aus den Ähnlichkeitsgesetzen folgt hieraus die allgemeine Formel ($r = 7,5$ cm):

$$\mathfrak{E} = \frac{21,5 \cdot p^{2/3}}{r^{1/3}},$$

p in Torr, r in cm, oder:

$$\frac{\mathfrak{E}}{p} = 21,5 \cdot (r \cdot p)^{-1/3}.$$

Diese Gleichung war früher von einem¹⁾ von uns bereits für die ungeschichtete Säule gefunden. Damals wurde jedoch mit engeren Röhren gearbeitet und

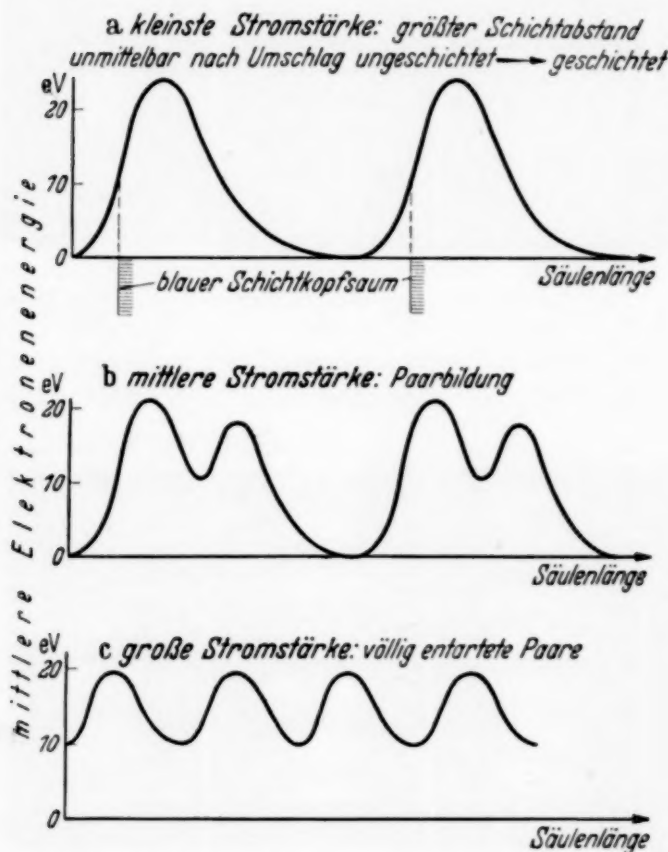


Fig. 11. Mittlere Elektronenenergie in den Schichten.

die obige Formel ergab sich erst, nachdem für die Übertemperatur korrigiert war. Bei den obigen Versuchen der Tabelle 9 war wegen des großen Rohrdurchmessers eine solche Korrektur nicht nötig. Die angegebenen Werte sind unmittelbar gemessen. Sie bestätigen hiernach das frühere Ergebnis sehr gut.

Endlich ist noch zu erklären, weshalb die erste Schicht bei echten Einzelschichten, also höheren Drucken, mit den folgenden vollständig identisch, dagegen bei entarteten Schichtpaaren, also geringeren Drucken, rein blau ist und sich damit völlig von allen anderen Schichten unterscheidet.

Wieder gibt uns die Anodenglimmhaut die Erklärung: Ist bei der Elektrodenanordnung in einem weiten Rezipienten die Anode genügend weit von der Kathode entfernt, so befindet sich auf ihr die voll ausgebildete, schön rosa gefärbte Anodenglimmhaut mit dünnem, blauem Saum.

¹⁾ A. Güntherschulze, l. c.

Wird dagegen die Anode der Kathode genähert, so verschwindet bei einem ganz bestimmten Abstand zuerst die rosa Zone und es bleibt allein der blaue Saum übrig (um bei weiterem Nähern ebenfalls zu verschwinden). Genau das gleiche kann erreicht werden, wenn nicht die Anode der Kathode genähert, sondern der Gasdruck verringert wird. Das heißt, bei einem ganz bestimmten Gasdruck brauchen die Elektronen nur bis zur Anregungsenergie des blauen Saumes beschleunigt zu werden, um hinreichend ionisieren zu können. Der Grund dafür ist, daß von der Kathode her noch genügend schnelle Elektronen vorhanden sind, die nur einer kleinen Aufmunterung bedürfen, um zur Ionisation befähigt zu sein.

Ganz das gleiche gilt für die erste Schicht: Auch bei ihr sind bei genügend geringem Druck (oder genügend großer Stromstärke oder genügend großem Rohrdurchmesser) noch von der Kathode her genügend schnelle Elektronen verfügbar, um mit einer kleinen Beschleunigung die erforderliche Ionisation zu erzielen. Ist dagegen der Druck größer, so fallen diese und es müssen alle Elektronen fast von der Energie Null aus zur Ionisationsenergie beschleunigt werden, so daß die Schicht überwiegend rot ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die Bereitstellung der Mittel danken, die uns diese Untersuchung ermöglichen.

Tabelle 9. Völlig entartete Einzelschichten bei geringen Drucken.

$r = 75,0 \text{ mm}$, $i = 150 \text{ mA}$.

p Torr	ϵ V/cm	$\epsilon/p^{2/3}$
0,0346	1,24	11,67
0,0476	1,447	11,02
0,0655	1,737	10,69
0,0865	2,103	10,76
0,1230	2,653	10,72
0,187	3,53	10,82
0,268	4,59	11,06
0,350	5,88	11,39
0,426	6,32	11,16
0,507	6,78	10,63
0,650	7,51	10,01
0,747	9,53	11,60
1,043	11,3	10,98
Mittel:		10,96

Über die molekulare Assoziation der Essigsäure.

Von **P. Koteswaram**, Andhra University, Waltair.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1938.)

Das Raman-Spektrum der Essigsäure wurde untersucht in dem polaren Lösungsmittel Wasser und den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Während bei wässrigen Lösungen der Säure deutliche Änderungen ihrer Raman-Frequenzen auftraten, konnten solche in unpolaren Lösungsmitteln nicht beobachtet werden. Wachsende Temperatur erzeugt ähnliche Effekte wie Lösung in Wasser. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Säure bei Zimmertemperatur hoch polymerisiert ist, bei höheren Temperaturen in niedrigere Polymere zerfällt, ebenso wie bei Lösung in unpolaren Lösungsmitteln. Unpolare Lösungsmittel zeigen dagegen keinen Einfluß auf den Grad der Polymerisation. Für die Bildung von Hydraten wurde kein unmittelbares Anzeichen gefunden.

1. Einleitung.

Das Studium der Natur der Lösungen mit Hilfe des Raman-Effektes bildete den Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen von Ramakrishna Rao. Die Arbeit enthielt einen Versuch, das Verhalten von Gelöstem einerseits und Lösungsmittel anderseits zu verstehen. Sambasiva Rao setzte nun diese im Hinblick auf das Verhalten der starken Elektrolyte unternommene Arbeit fort, und untersuchte die schwachen Elektrolyte darauf, wieweit sie in der Lösung dissoziiert sind. Indessen ließen sich auf diesem Wege wegen des kontinuierlichen Untergrundes, der stets im Raman-Spektrum dieser Substanzen auftrat, keine endgültigen Schlüsse ziehen. Er konnte jedoch den Einfluß des gelösten Stoffes auf die Struktur des Wassers untersuchen und daraus den allgemeinen Schluß ziehen, daß einerseits sicher eine Depolymerisation des Wassers auftritt und anderseits die Möglichkeit besteht, daß der gelöste Stoff Hydrate bildet.

Bei dem Versuch, die Natur des oben erwähnten kontinuierlichen Untergrundes des Spektrums aufzuklären, gelang es dem Verfasser, diesen sehr weitgehend zu beseitigen, indem er Lösungsmittel und gelösten Stoff im Vakuum reinigte. Hierdurch erhielt er klare Bilder von der Essigsäure, wo die Raman-Linien deutlich auf einem schwachen, kontinuierlichen Untergrund erscheinen, der allerdings, wie sich zeigte, immer noch fortbesteht.

Die Raman-Spektren dieser Substanz wurden von einer großen Anzahl von Forschern untersucht. Ihr Verhalten in Lösungen studierten Krishnamurthi (1), Leitman und Ukholin (2). Der erstere fand, daß in einer Lösung von 95% Essigsäure in Wasser außer der C=O-Frequenz 1667 cm^{-1} eine schwache, breite Linie bei $\Delta\nu = 1707$ erscheint. Diese Linie wird bei größerer Verdünnung relativ stärker, wobei diese die einzige C=O-Linie ist, die man bei 75% und niedrigeren Konzentrationen noch beobachtet. Diese Tatsache schreibt er der Bildung eines Hydrates $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu. Später berichteten Leitman und Ukholin über ihre Arbeiten an 100, 60, 40 und 20%igen Lösungen von Essigsäure in Wasser. Sie fanden, daß die Linie mit der Frequenz 623 cm^{-1} im Vergleich zu den Linien 855 und 2938 merklich in ihrer Intensität schwankt. Parthasarathy (3), der mit Essigsäure bei 95°C arbeitete, fand, daß die Linien 2996 und 3031 bei dieser Temperatur diffus werden. Er untersuchte ferner eine einfache Mischung von Äthylalkohol und Essigsäure und dann eine veresterte Mischung von beiden, verglich ihre Raman-Frequenzen mit denen von reinem Alkohol und reiner Essigsäure sowie auch mit denen von reinem Ester und fand, daß die Linie $\Delta\nu = 1663\text{ cm}^{-1}$ sich im Ester nach 1720 verschiebt. Die Verschiebung von 1735 im Ester nach 1720 in der veresterten Mischung schrieb er der Tatsache zu, daß die letztere auch Wasser enthielt. Er schloß aus diesen Ergebnissen, daß die Hinzufügung von Wasser die Frequenz der C=O-Bindung im Ester erniedrigt, während sie diese in der Säure erhöht.

Als Ramakrishna Rao (4) Wasser auf seine Assoziation hin untersuchte, fand er, daß sich die Struktur seiner Raman-Bande sowohl durch Temperatur- als auch durch Lösungseinflüsse ändert, was er durch die Annahme einer Polymerisation des Wassers erklärte. Ähnliche Änderungen wurden von Rao und dem Verfasser auch bei schwerem Wasser beobachtet.

Essigsäure, die ja auch zur Kategorie der assoziierten Flüssigkeiten gehört, sollte ähnliche Änderungen zeigen. Vorliegende Arbeit wurde nun im Hinblick darauf unternommen, ihr Verhalten einerseits als schwacher Elektrolyt und andererseits als assoziierte Flüssigkeit zu untersuchen. Besonders, um klarzustellen, ob die von früheren Autoren bei dieser Substanz beobachteten Änderungen einer Hydratation zuzuschreiben sind, wie es von Krishnamurthi geschah, oder einer Änderung des Anteils der assoziierten Moleküle, untersuchte der Verfasser sowohl den Temperatureffekt als auch den Einfluß, den nichtwässrige Lösungsmittel auf diese Flüssigkeit ausüben.

2. Experimentelles.

Zwei verschiedene Versuchsanordnungen wurden im Verlauf dieser Arbeit angewandt. Zum Studium der Säure und des Lösungseffektes diente ein gewöhnliches Woodsches Rohr. Das Rohr war mit einem Mantel versehen, in dem sich eine Lösung von Natriumnitrit in Wasser befand, um die Linie 4046 und Strahlung kürzerer Wellenlänge auszufiltern. Die Kühlvorrichtung war dieselbe, wie sie von Ramakrishna Rao (5) angegeben wurde, wo ein rechteckiger offener Trog das Woodsche Rohr umgibt, und Wasser durch den Trog zirkuliert. Noviolglas von Corning diente zum Schutz des Filters von Ultraviolett und zur Vermeidung einer eventuellen photochemischen Zersetzung. Eine Quarzquecksilberlampe stand eng an dem Woodschen Rohr und war parallel zu ihm justiert. Der Streustrahl wurde durch eine Reihe von Blenden vor Fremdlicht geschützt und mit einer achromatischen Linse auf den Spalt des Spektrographen fokussiert.

Bei reiner Essigsäure genügte die Expositionszeit von einem Tag, um alle schwachen Linien hervorzurufen. Proportional verlängerte Expositionszeiten mußten für Lösungen von Essigsäure in Wasser und anderen Lösungsmitteln angewandt werden. Für Arbeiten unterhalb oder oberhalb Zimmertemperatur erwies es sich als zweckmäßig, die Flüssigkeit im Vakuum zu halten; die Säure wurde deshalb im Vakuum aus einem Kolben in das Beobachtungsrohr destilliert. Letzteres war senkrecht in einem Wassermantel montiert, der mit einer Heizspirale geheizt wurde. Die Temperatur des durch den Mantel fließenden Wassers wurde durch Regeln des durch die Spirale fließenden Stromes und der durchfließenden Wassermenge eingestellt. Zur Beleuchtung diente eine Quarzquecksilberlampe senkrechter Konstruktion, und der Streustrahl wurde mit einem 90°-Prisma auf den Spalt des Spektrographen reflektiert. Für tiefere Temperaturen wurde das verschlossene Rohr in ein durchsichtiges Dewar-Gefäß gesteckt, in das man von Zeit zu Zeit ein Stückchen Eis hineinwarf. Diese Anordnung erwies sich als ebenso wirksam wie eine frühere, alle schwachen Linien konnten in ungefähr 24 Stunden photographiert werden.

3. Raman-Frequenzen der Essigsäure.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die von früheren Autoren bestimmten Raman-Frequenzen. Die Ergebnisse des Verfassers sind in Spalte 12. enthalten.

Tabelle 1. Raman-Frequenzen der Essigsäure nach verschiedenen Autoren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
—	—	—	—	283	288	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	362	367	—	—	—	—	—	—
446	440	440	440	446	—	444	434	445	440	454	446
—	—	—	600	—	—	603	—	593	—	—	601
623	618	614	624	623	621	620	614	622	614	623	620
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	721	—
766	—	—	—	766	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	869	—	—	—	—	872
908	890	889	900	901	884	893	892	893	889	898	893
—	—	—	—	946	—	942	—	—	—	—	—
—	—	—	—	978	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1021	1002	1014	—	1016	—	1016	1010
1128	—	—	—	1128	—	—	—	—	—	1112	—
—	—	—	—	—	—	1221	—	—	—	—	—
1280	—	1280	1270	1280	1276	1276	—	1275	1280	1255	1270
1364	—	1368	1340	1364	—	1370	1358	1364	1368	1359	1368
1433	1430	1432	1430	1433	1436	1431	1424	1429	1432	1431	1433
1670	1656	1669	1660	1670	1671	1667	1660	1668	1669	1683	1673
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1700
—	—	—	—	—	—	1726	—	—	—	—	1720
—	—	—	—	—	—	1771	—	—	—	—	1770
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2889
2944	2935	2940	2950	2944	2943	2943	2936	2941	2940	2935	2946
—	—	—	2990	—	—	2996	—	2991	—	2983	2996 (?)
—	—	—	3020	—	—	3033	—	3032	—	3027	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3123	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3193	—

Literatur: 1. S. Venkateswaran, Phil. Mag. **7**, 597, 1929. — 2. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **52**, 220, 1929. — 3. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, ebenda **55**, 379, 1930. — 4. P. Daure, Ann. de Phys. **12**, 375, 1929. — 5. A. S. Ganesan u. S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **4**, 196, 1929. — 6. J. C. Gosh u. D. C. Kar, Journ. Phys. Chem. **35**, 1735, 1931. — 7. P. Krishnamurthi, Ind. Journ. Phys. **6**, 367, 1931. — 8. E. Briner, B. Susz u. P. Faverger, Helv. Chim. Acta **18**, 375, 1935. — 9. H. C. Cheng, Journ. Chim. Phys. **32**, 541, 1935. — 10. L. Simons [zitiert bei Cheng (9.)], Comment. Phys. Math. Helsingf., vol. 6, Nr. 31, 1932. — 11. W. R. Angus, A. H. Leckie u. C. L. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **155**, 183, 1936. — 12. Verfasser.

Ein Grund für die Abweichungen in den Ergebnissen vieler Autoren scheint das diffuse Aussehen der Linien und die daraus folgende Ungenauigkeit zu sein, mit der sich ihr Maximum bei mikrometrischen Messungen lokalisieren läßt. Mikrophotometrische Messungen ermöglichen zwar eine bessere Lokalisierung eines solchen Maximums, sind aber Fehlern bei der graphischen Interpolation unterworfen. Der Verfasser maß die starken Linien mikrometrisch, die schwachen diffusen, die man im Mikroskop nicht beob-

achten konnte, mikrophotometrisch. Ein bemerkenswerter Punkt bei den Ergebnissen ist, daß die schwachen Linien, die die Linie 1673 begleiten, nur vom Verfasser und von Krishnamurthi beobachtet wurden. Ihr Vorhandensein stand völlig fest, wie man aus den mikrophotometrischen Kurven in Fig. 1 sehen kann. Die Linien 1700 und 2889 wurden zum erstenmal vom Verfasser angegeben.

4. Intensitäts- und Frequenzänderungen der Raman-Linien.

Wie bereits erwähnt, wurden bei den verschiedenen Lösungen mit Wasser, dem polaren Lösungsmittel, und mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, den unpolaren Lösungsmitteln, proportional verlängerte Belichtungszeiten angewandt. Der Strom durch die Quarzlampe wurde bei allen Aufnahmen konstant gehalten, und der Spalt blieb ungeändert. Das Umwechseln der Lösungen geschah, indem man sie durch ein Rohr, das unten an dem Horn des Wood-schen Rohres hierfür vorgesehen war, abließ, so daß die ganze Anordnung vollkommen ungestört blieb. Es wurde immer das gleiche Filter (NaNO_2) verwendet und die Lösung durch Noviolglas geschützt.

Die mikrophotometrischen Kurven der Spektren, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden, sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Ein allgemeines Merkmal ist das Auftreten eines kontinuierlichen Untergrundes, auch bei der reinen Säure, und die Zunahme seiner Intensität sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Lösungen. Im folgenden sollen nun die einzelnen Linien eine nach der anderen besprochen und ihr Auftreten und ihre Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen dargestellt werden.

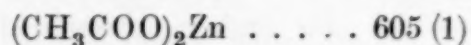
$\Delta\nu = 446$. Diese Linie besitzt bei Essigsäure und Benzoesäure merkliche Intensität. Bei Propion- und Buttersäure wurde sie als schwache, breite Linie beobachtet, bei anderen aliphatischen Säuren dagegen nicht. Die folgende Tabelle (6) gibt eine Übersicht über die Frequenzen und Intensitäten dieser Linie, wie sie in verschiedenen Fettsäuren beobachtet wurden.

HCOOH	—
CH_3COOH	445 (2)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	472 ($\frac{1}{2} b$)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	453 ($\frac{1}{2} b$)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	415 (3 b)

In Lösungen von Azetaten, wie z. B. Natrium-, Ammonium- und Zinkazetat, tritt die Linie nicht auf. So scheint sie einer äußeren Schwingung

zwischen der aliphatischen oder aromatischen Gruppe und der anhängenden Carboxylgruppe zu sein. Mit zunehmender Größe der an dem Carboxyl hängenden Gruppe wird die Linie sehr schwach und verschwindet endlich. Bei Lösung in Wasser verschiebt sich die Linie von $\Delta\nu = 446\text{ cm}^{-1}$ in reiner Säure nach 465 cm^{-1} in 25%iger Säure. Mit wachsender Verdünnung nimmt ihre Intensität im Vergleich zur Intensität der Linie 893 allmählich ab. In einer 50%igen Mischung mit Benzol wird die Linie sehr schwach. Ihr Verhalten in einer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff konnte wegen der Überlagerung einer CCl_4 -Linie nicht untersucht werden. Wachsende Temperatur vermindert ebenfalls die Intensität dieser Linie.

$\Delta\nu = 601, 620$. Diese Linien wurden in Lösungen von Azetaten in Wasser und ebenso in fast allen aliphatischen Säuren beobachtet. Die folgende Tabelle zeigt die Frequenzen bei verschiedenen Azetaten:



Sie erscheint in Ameisensäure und in den höheren aliphatischen Säuren als schwache diffuse Linie. Von $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ an wird ihre Intensität durch die wachsende Länge der Kette nicht geändert. Ihr Auftreten in Lösungen von Azetaten und bei Ameisensäure zeigt, daß sie nicht einer äußeren Schwingung der Carboxylgruppe zuzuschreiben ist, sondern daß sie zu einer Schwingung der Carboxylgruppe selbst gehören mag. Wegen ihres kleinen Wertes kann man sie als eine Schwingung zwischen der $\text{C}=\text{O}$ - und der $\text{O}-\text{H}$ -Gruppe auffassen.

Von diesen beiden Linien ist die 620 in Essigsäure stärker, während die 601 eine schwache Komponente bildet. Bei Verdünnung mit Wasser geht die Linie 601 in die Linie 620 über, die selbst diffus wird und bei weiterer Verdünnung im Vergleich zu der Linie 893 an Intensität verliert. Keine merkliche Änderung tritt bei einer 50%igen Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff auf. Bei einer 50%igen Lösung in Benzol ist die Linie 605 des Benzols den beiden erwähnten überlagert, doch ist die Schärfe der Linien noch merklich. Wachsende Temperatur bewirkt bei der Säure, daß beide Linien ineinander übergehen und diffus werden.

$\Delta\nu = 893$. Diese entspricht der bekannten aliphatischen $\text{C}-\text{C}$ -Bindung. Die Linie wird bei stärkerer Verdünnung mit Wasser ein wenig diffus, während die begleitende Linie 872 verschwindet. In Mischungen mit nicht-

wässrigen Lösungsmitteln bleibt die Linie 872 bestehen, während bei höheren Temperaturen bei der reinen Säure nichts von einer gut aufgelösten Linie 872 zu sehen ist und die Linie 893 etwas diffus wird.

$\Delta\nu = 1010$. Angus, Leckie und Wilson (8) schreiben diese einer Deformationsfrequenz der Carboxylgruppe zu. Da die C—O-Frequenz im Kohlenoxyd 1034 beträgt, und dies allgemein für alle Fettsäuren und Alkohole gilt, so kann die Linie 1010 der C—OH-Frequenz in der Carboxylgruppe zugeschrieben werden. Bei Verdünnung rückt diese Linie zu größeren Wellenlängen, nämlich zu ungefähr 1025 bei 25%iger Verdünnung. Wegen der außerordentlichen Schwäche der Linie läßt sich keine merkliche Intensitätsänderung beobachten. Die erwähnte Frequenzverschiebung wird nicht in Lösungen mit unpolarem Lösungsmittel beobachtet, wohingegen wachsende Temperatur eine Verschiebung dieser Linie zu größeren Frequenzen von 1010 nach 1025 hervorruft, ein Effekt, der dem Verdünnungseffekt gleicht.

$\Delta\nu = 1210$. Diese ist eine andere schwache Linie der Essigsäure. Indessen finden Kohlrausch, Köppl und Pongratz (6), daß ihre Intensität bei höheren Säuren mit zunehmender Kettenlänge wächst. Wenn diese Linie Schwingungen der anhängenden Kette zuzuschreiben wäre, so würde ihr Auftreten bei der Ameisensäure (1201, 1 s b) und der Benzoesäure (1268, 2 s b) unerklärlich. Sie erleidet keinerlei Veränderung, weder durch Lösung noch durch Temperaturänderung der Essigsäure. Ihr Ursprung bleibt rätselhaft.

$\Delta\nu = 1368$. Diese ist eine neue Linie, die unter verschiedenen Bedingungen deutliche Änderungen zeigt. Angus, Leckie und Wilson (8) schreiben sie der CH_3 -Gruppe zu. Indessen bedeutet ihr Auftreten als starke Linie (1396, 6 b) bei HCOOH keine Unterstützung dieser Ansicht. Es ist bemerkenswert, daß sie nur bei HCOOH als starke und bei CH_3COOH als schwache Linie auftritt, dagegen nicht bei allen höheren Fettsäuren. Ihr Auftreten bei Natriumformiat, Calciumformiat und Bleiformiat sowohl in Lösung als auch im Kristallzustand wurde von Venkateswaran (9) festgestellt, der den Schluß zog, daß diese Linie für die HCO-Gruppe charakteristisch ist. Kohlrausch und Köppl (10) schreiben sie einer Deformationsschwingung des CH in der Aldehydgruppe HCO zu. Der einzige Einwand gegen die obige Annahme ist das Auftreten dieser Frequenz in den Ketonen (Dimethyl-, Diäthyl- und Äthylmethylketon), wo —C—O nicht existiert. Der Ursprung dieser Frequenz ist rätselhaft.

In Essigsäure besteht eine offenbare Umkehrung der Intensität zwischen dieser Linie und der benachbarten Linie 1433, wenn man ein Filter in den Weg des einfallenden Lichtes setzt. Dies erklärt sich daher, daß die starke Linie 2946, die durch die Linie 4078 angeregt wird, der schwachen Linie 1368 überlagert ist, wenn das Bild ohne Filter aufgenommen wird, und so die scheinbare Zunahme der Intensität der Linie 1368 im Vergleich zu der Linie 1433 zustande kommt. Diese Überlagerung macht es schwierig, Schlüsse aus dem eigentlichen Effekt, wie er unter den verschiedenen Bedingungen auftritt, zu ziehen.

$\Delta\nu = 1433$. Diese Linie hat man allgemein einer Schwingung der CH_2 -Gruppe zugeschrieben. Ihre Abwesenheit bei der Ameisensäure unterstützt diese Ansicht. Diese Linie bleibt unter allen Bedingungen bestehen, wobei sich ihre Intensität mehr oder weniger ändert. Sie ist eine schwache, breite, diffuse Linie, sowohl in der reinen Säure als auch unter den anderen untersuchten Bedingungen.

$\Delta\nu = 1673, 1703, 1720, 1770$. Diese Linien sind wohlbekannt als C=O -Frequenzen. In der reinen Säure ist die Linie 1673 am stärksten und begleitet von den drei schwachen Linien 1703, 1720 und 1770. In einer Mischung von 95% Säure und 5% Wasser nimmt die Intensität des Maximums bei 1667 ab, und ein neues Maximum mit mehr oder weniger derselben Intensität erscheint bei 1710. Bei einer 85%igen Mischung wird das Maximum bei 1710 das einzige Maximum des Bandensystems. Bei niedrigeren Konzentrationen, bis zu etwa 25%, bleibt das Maximum bei 1710 bestehen. Die Intensität der Bande nimmt mit wachsender Verdünnung zu. Die begleitende schwache Linie bei 1770 bleibt bei allen Verdünnungen bestehen, wie man aus der mikrophotometrischen Kurve in Fig. 1 sieht.

Bei Lösungen von Essigsäure in Benzol oder in Tetrachlorkohlenstoff waren keine derartigen Veränderungen zu bemerken. Zunahme der Temperatur ruft indessen wiederum einen dem Verdünnungseffekt ähnlichen Effekt hervor. Das Aussehen dieser Bande bei 100°C ähnelt dem bei der 95%igen Konzentration in Wasser. Die Intensität des Maximums bei 1673 wird geringer und man erhält ein breites Band mit einem Maximum bei 1710. Die begleitende Linie 1770 verschiebt sich leicht bis ungefähr 1800. Daß dieser Effekt nicht durch eine Zersetzung der Säure während der Exposition und die Verdünnung mit dem dabei gebildeten Wasser verursacht ist, zeigt die Tatsache, daß eine Vergleichsaufnahme, die von der Säure nach der Exposition bei 100°C unter denselben Bedingungen, aber bei Zimmertemperatur gemacht wurde, dieselben Linien zeigt, wie sie bei reiner Essig-

säure bei 30° auftreten. Im unterkühlten Zustand bleibt die Linie 1673, die unter anderen Bedingungen bemerkenswerte Änderungen zeigt, unverändert.

$\Delta\nu = 2889, 2946, 2996$. Diese Linien sind als C—H-Frequenzen wohlbekannt. Von ihnen ist nur die Linie 2946 stark, die anderen beiden Linien sind sehr schwach. Sie zeigen keinerlei Änderung, weder durch Lösung noch durch Temperatureinfluß. Die von anderen Autoren erwähnten Linien 3027, 3123 und 3193 konnten auch bei noch so langer Exposition nicht entdeckt werden.

5. Zusammenfassung der obigen Ergebnisse.

1. Die Linie 446 verschiebt sich allmählich nach 465 und verliert an Intensität bei Lösung der Säure in Wasser und bei steigender Temperatur. Lösung in Benzol gibt keine Verschiebung, ruft aber eine Verminderung der Intensität im Vergleich zu den anderen Linien hervor.

2. Die Linie 620 verliert an Intensität, wird diffuser und verschmilzt mit ihrer weichen Komponente 601 bei Verdünnung mit Wasser und bei Temperaturzunahme. Bei Mischung mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist keine Änderung zu bemerken.

3. Die Linie 893 wird allmählich bei Verdünnung und Temperaturzunahme diffus. Die begleitende Linie 872 verschwindet unter diesen Bedingungen.

4. Die Linie 1010 verschiebt sich nach höheren Frequenzen bis ungefähr 1025 bei Verdünnung mit Wasser oder Temperaturzunahme. Sie zeigt keinerlei entsprechende Verschiebung bei Lösung in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff.

5. Die C=O-Bande bei 1673 verschiebt sich nach 1710, die Intensität des Maximums bei 1710 nimmt mit steigender Verdünnung oder Temperatur zu. Die begleitende Linie 1770 bleibt unter allen Bedingungen bestehen; Lösung in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff hat auf die C=O-Bande keinen derartigen Einfluß.

9. Die Linien 1275, 1433 und 2946 und die begleitenden schwachen Linien, die von der C—H-Schwingung herrühren, zeigen unter den verschiedenen Bedingungen keinerlei Änderung.

10. Unterkühlung der Säure bis auf 4° C ruft keinerlei merkliche Änderung hervor.

6. Die Essigsäure als ein schwacher Elektrolyt.

Bei einer Übersicht über die vorstehenden Ergebnisse wird es klar, daß nur wenige Linien der Essigsäure merkliche Änderungen bei Lösung in Wasser zeigen. Wenn bei höheren Verdünnungen eine Dissoziation der Säure auftritt, müssen die zu dem Azetation gehörenden Linien bei der verdünnten Lösung vorhanden sein. Die folgende Tabelle zeigt die Frequenzen der Essigsäure und einiger Azetate bei Lösung in Wasser (7):

CH_3COOH	446, 620, 893, 1010, 1270, 1368, 1433, 1637, 1700, 1720, 1770, 2889, 2946, 2996
CH_3COONa	647, 925, 1346, 1411, 1649, 2934
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	653, 923, 1346, 1410, 1756, 2947
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	605, 934, 1342, 1416, 2939.

Die Linie 620 der reinen Säure verschiebt sich bei Natrium- und Ammoniumazetat nach 650, die Linie 893 nach 925, die Linie 1368 nach 1346, die Linie 1433 nach 1410. Bei Lösungen von Essigsäure selbst bis zu einer Konzentration von 25% wurden keine derartigen Änderungen beobachtet. Überdies verliert die Linie 1673 bei Natriumazetatlösungen sehr rasch an Intensität, und es zeigt sich eigentlich bei keiner Azetatlösung eine Andeutung von einer höheren Frequenz, außer einer Spur bei 1756, die bei einer Ammoniumazetatlösung auftritt. Andererseits wächst die Intensität der Linie 1710 bei Lösungen von Essigsäure und herrscht bei höheren Verdünnungen im Vergleich zu den anderen Linien vor. Daher kann diese Verschiebung bei den Lösungen der Essigsäure und das entsprechende Zunehmen der Intensität nicht einer bei höheren Verdünnungen auftretenden Dissoziation in Azetationen zugeschrieben werden. Die vorstehende Begründung soll also zeigen, daß auch bei einer 25%igen Lösung von Essigsäure in Wasser keine merkliche Dissoziation auftritt und daß die beobachteten Änderungen anderen Ursachen zuzuschreiben sind, die im nächsten Abschnitt behandelt werden sollen.

7. Die Essigsäure als eine assoziierte Flüssigkeit.

Die Assoziation der Essigsäure im flüssigen Zustand ist aus chemischen Gründen völlig sichergestellt. Die starken Anomalitäten, die das Molekulargewicht in unpolaren Lösungsmitteln zeigt, werden mit einer Polymerisation des gelösten Stoffes erklärt, während das gewöhnliche Molekulargewicht,

wie man es in wässrigen Lösungen findet, einem Aufbrechen der assoziierten Moleküle in einfache zuzuschreiben ist.

Ein Vergleich der bei Essigsäure erhaltenen Resultate mit den bei Wasser gewonnenen deutet auf eine Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Flüssigkeiten in verschiedenen Zuständen hin. Bei gewöhnlichem wie bei schwerem Wasser wurde beobachtet, daß die Raman-Bande aus drei Komponenten besteht, die ihre relativen Intensitäten mit der Temperatur und durch Lösung ändern. Es zeigte sich, daß die Intensität der der höchsten Frequenz entsprechenden Komponente mit wachsender Temperatur zunimmt, so daß sie im Dampfzustand die einzige beobachtete Frequenz darstellt. Die Intensität der der kleinsten Frequenz entsprechenden Komponente nimmt dagegen, wie sich zeigte, mit wachsender Temperatur und mit wachsender Konzentration gelöster Stoffe ab.

In der Essigsäure beobachten wir ähnliche Änderungen in der Struktur der C=O-Bande. Während sie in der reinen Säure aus vier verschiedenen Komponenten 1673, 1703, 1720 und 1770 besteht, wo die Linie 1673 am bedeutendsten und von größter Intensität ist, nimmt bei wachsender Temperatur die Intensität dieser Linie ab, wobei sich ein entsprechendes Zunehmen der Intensität der anderen Komponenten zeigt, die zu einer breiten Bande mit einem Intensitätsmaximum bei ungefähr 1710 zusammenfließen. In ähnlicher Weise wandert das Intensitätsmaximum der C=O-Bande von 1673 bei reiner Säure bei stärkeren Verdünnungen bis 1710. Die rasche Änderung der Intensitäten mit fortschreitender Verdünnung ist gut in Fig. 1 zu erkennen und wurde in einem früheren Abschnitt eingehend beschrieben. Diese charakteristische Ähnlichkeit im Verhalten der O—H- und der C=O-Banden führt zu für beide Flüssigkeiten ähnlich lautenden Schlußfolgerungen. Da die höheren Frequenzen bei den beiden Flüssigkeiten mit wachsender Temperatur und Verdünnung an Intensität zunehmen, ergibt sich der Schluß, daß sie durch Bestandteile angeregt werden, deren Menge mit Temperatur und Verdünnung zunimmt. Hieraus folgt, daß dieses einer Bildung von niedrigeren Polymeren zuzuschreiben ist.

Diese Beobachtung des Verfassers, daß die in reinem Zustand polymerisierte Essigsäure bei stärkerer Verdünnung in niedrigere Polymere zerfällt, wird unterstützt durch eine frühere Untersuchung der physiko-chemischen Daten von Jones (11) und Mitarbeitern. Er beobachtete, daß die Essigsäure polymerisiert ist und daß „Wasser, eine assoziierte Flüssigkeit, die Assoziation der Essigsäure vermindert“. Krishnamurthi erklärte die Änderungen im Verhalten der Essigsäure bei verschiedenen Verdünnungen durch die Annahme, daß sich bei 75%igen und niedrigeren Konzentrationen Hydrate,

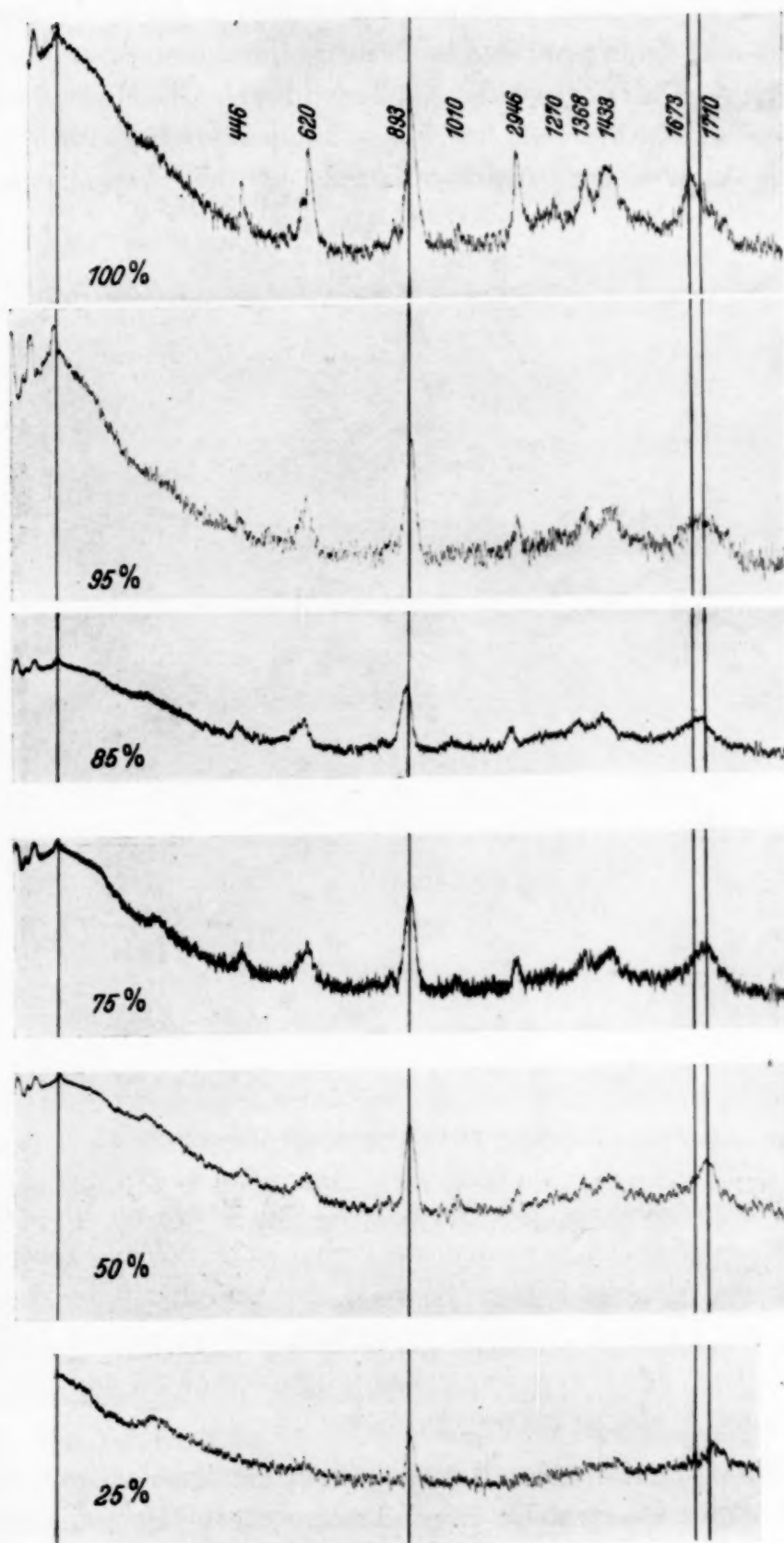


Fig. 1. Essigsäure, verschiedene Konzentrationen
in Wasser.

CH_3COOH , H_2O , bilden. Indessen findet Jones durch ein besonderes Studium der Hydrate in wässrigen Lösungen, daß kein Anzeichen für die Bildung eines Hydrates der Essigsäure vorliegt. Obendrein kann diese Annahme den vom Verfasser berichteten Temperatureffekt nicht erklären. Wenn die Verbreiterung der $\text{C}=\text{O}$ -Bande und die Verschiebung ihres

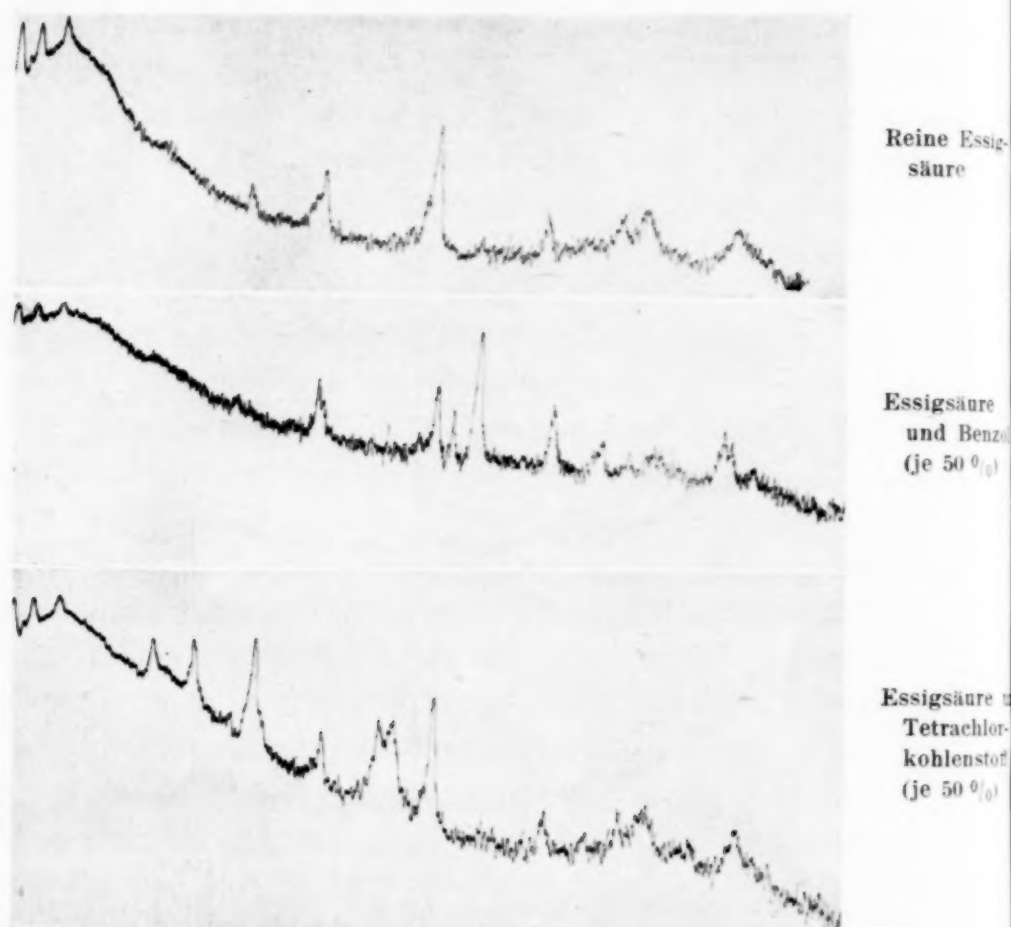
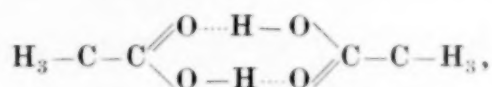


Fig. 2. Essigsäure in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

Intensitätsmaximums in wässrigen Lösungen durch die Bildung eines Hydrates verursacht ist, so kann dieses Verhalten bei höheren Temperaturen nicht dieselbe Ursache haben. So zeigt die Ähnlichkeit der durch Verdünnung und der durch Temperatursteigerung hervorgerufenen Änderungen klar, daß diese durch eine Depolymerisation der Säure und nicht durch Bildung eines Hydrates hervorgerufen werden.

Latimer und Rodebush (12) schlugen die Annahme vor, die Assoziation sei dadurch verursacht, daß ein Proton unter geeigneten Bedingungen eine Bindung zwischen zwei Atomen herstellen kann. Eine derartige Bindung nennt man gewöhnlich eine Wasserstoffbindung. So erfolgt in schwachen

Säuren die Wasserstoffbindung zwischen dem Wasserstoffatom des einen Moleküls und dem Sauerstoffatom des anderen, wie man es bei dem Dimer der Essigsäure sieht, das durch die folgende Strukturformel dargestellt wird:



wo die punktierten Linien die Wasserstoffbindungen andeuten. So muß eine Veränderung, wie sie durch die Assoziation oder Dissoziation der Moleküle hervorgerufen wird, am stärksten die Frequenzen der C=O- und

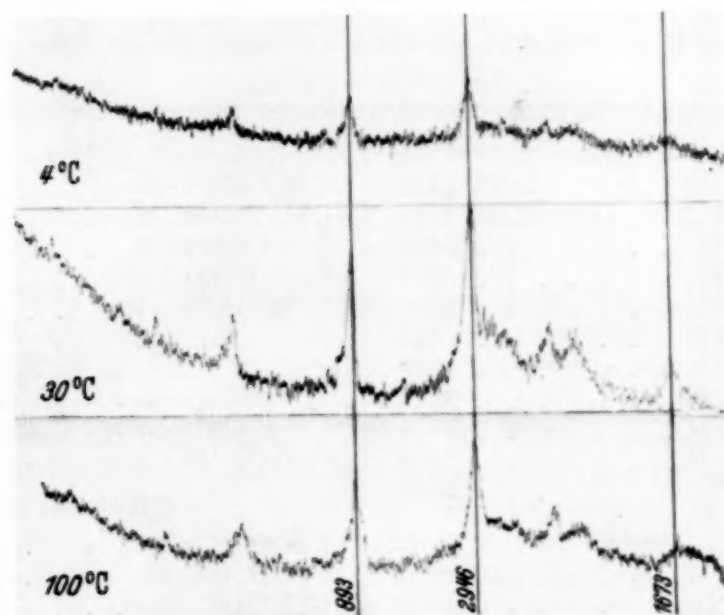


Fig. 3. Essigsäure, Temperatureffekt.

der C—O—H-Gruppen beeinflussen, da sie der Wasserstoffbindung am nächsten liegen. Die C—H₃- und die C—O-Bindungen werden nicht in einem derartigen Maß beeinflusst. Mit der Bildung einer Wasserstoffbindung wird die C=O-Bindung schwächer und verursacht so die verringerte Frequenz, während mit dem Aufbrechen einer solchen Bindung der entgegengesetzte Effekt eintritt und eine Festigung der Bindung mit einem entsprechenden Anwachsen der Frequenz bewirkt. So scheint die kleinste beobachtete Frequenz ein Kennzeichen für starke Assoziation der Moleküle zu sein. Ein Vergleich der C=O-Frequenzen bei verschiedenen Substanzen zeigt, daß die Linie 1673, die die tiefste C=O-Frequenz darstellt, nur bei den Fettsäuren und den Amiden auftritt, wo bei beiden bekannt ist, daß sie assoziiert sind. Die folgende Tabelle enthält die C=O-Frequenzen für einige typische Verbindungen.

Die in vorstehenden Abschnitten ausgeführten Überlegungen unterstützen weitgehend die früher beschriebenen Annahmen; Die höhere Frequenz ist dem niedrigeren Polymer zugeordnet. Die Beobachtung, daß das Aufbrechen der Wasserstoffbindung am stärksten die C=O- und die C—O—H-Bindungen beeinflußt, während es die übrigen Bindungen nur in sehr kleinem Maße stört, wird bestätigt durch das experimentelle Ergebnis, daß der Lösungs- und der Temperatureffekt am deutlichsten bei Struktur und Frequenz der drei Linien 1673, 1016 und 446 auftreten, die der C=O-, der C—O- und der äußeren Schwingung zwischen CH₃ und COOH zugeordnet wurden.

Tabelle 2. Der C=O-Bindung entsprechende Frequenzen für einige Verbindungen.

Säuren:	Ester:
HCOOH 1657, 1728	CH ₃ COOCH ₃ 1737
CH ₃ COOH 1673, 1703, 1720, 1770	CH ₃ COOC ₂ H ₅ 1732
C ₂ H ₅ COOH 1663	CH ₃ COOC ₃ H ₇ 1740
C ₃ H ₇ COOH 1654	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅ 1719
C ₄ H ₉ COOH 1652	C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅ 1728
C ₅ H ₁₁ COOH 1653	
C ₆ H ₁₃ COOH 1654	Aldehyde:
C ₇ H ₁₅ COOH 1652	HCOH 1760
C ₈ H ₁₇ COOH 1654	CH ₃ COH 1716
C ₉ H ₁₉ COOH 1649	C ₂ H ₅ COH 1719
C ₆ H ₅ COOH 1650	
Amide:	Ketone:
HCONH ₂ 1670	CH ₃ COCH ₃ 1712
CH ₃ CONH ₂ 1602	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅ 1734
	CH ₃ COC ₃ H ₇ 1718
	Andere:
	ClCOCl 1810
	CH ₃ COCl 1797
	CH ₂ ClCOCl 1807
	CHCOBr 1807

Die Strukturänderung der 1673-Bande wurde bereits erklärt. Die Frequenzabnahme von ungefähr 1016 bis zu ungefähr 1025 bei zunehmender Verdünnung rührt von der Verfestigung der C=O-Bindung durch das Aufbrechen der Wasserstoffbindung C—OH···O—C her, und das Wachsen der Frequenz 446 bei höheren Verdünnungen hat dieselbe Ursache. Allgemein zeigt sich bei den höheren Verdünnungen und höheren Temperaturen entsprechenden Linien, daß sie diffus werden, während gleichzeitig die schwachen begleitenden Linien mit ihren stärkeren Komponenten zusammenfließen. Dies erklärt sich dadurch, daß der Einfluß der Wasserstoffverbindung auf die der C—C-Bindung entsprechenden Linien und andere, die von der C—H₃-Gruppe herrühren, so gering ist, daß die Linien diffus werden,

ohne in ihre Komponenten aufgelöst zu werden. Die die Linien 620 und 893 begleitenden Linien, die mit ihren stärkeren Nachbarn noch bei einer Konzentration von 75 % zusammenfließen, scheinen für die höheren Polymere besonders charakteristisch zu sein.

Während alle diese Änderungen bei Verdünnung in Wasser und bei Temperaturerhöhung zu beobachten sind, ist es bemerkenswert, daß bei Lösung in nichtwässrigen Lösungsmitteln keine besonderen Effekte auftreten. Es besteht kein Unterschied in dem Aussehen der Linien zwischen der reinen Säure und ihrer Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel, wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Dies zeigt, daß die Säure nicht in unpolaren Lösungsmitteln dissoziiert, sondern nur in polaren.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Dr. I. Ramakrishna Rao, unter dessen Leitung diese Arbeit unternommen wurde, seinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur.

- (1) P. Krishnamurthi, Ind. Journ. Phys. **6**, 367, 1931. — (2) S. I. Leitman u. S. A. Ukholin, Journ. Chem. Phys. **2**, 825, 1934. — (3) S. Parthasarathy, Phil. Mag. **17**, 471, 1934. — (4) I. Ramakrishna, Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **92**, 496, 1931. — (5) I. Ramakrishna, Rao, Proc. Roy. Soc. (Amsterdam) **33**, 632, 1930. — (6) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl u. A. Pongratz, ZS. f. phys. Chem. B. **21**, 242, 1932. — (7) K. W. F. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt“. — (8) W. R. Angus, A. H. Leckie u. C. L. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **155**, 183, 1936. — (9) C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sc., 2 A, 615, 1935. — (10) K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, ZS. f. phys. Chem. **24**, 370, 1934. — (11) H. C. Jones, „Hydrates in aqueous solutions“. Herausgegeben von der Carnegie Institution of Washington. Feb. 1907, p. 110. — (12) W. M. Latimer u. W. H. Rodebush, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1419, 1920.
-

Über den Einfluß der Rohrweite auf die Ausbildung angeregter Zustände in der positiven Säule.

Von W. Dirbach und K. Krebs in Berlin-Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1938.)

Es wurden an der positiven Säule einer Neon-Entladung die Oszillatorenzahlen \mathfrak{N} verschiedener Linien in Abhängigkeit von der Rohrweite bestimmt. Der vor-
gefundene Anstieg der \mathfrak{N} -Werte bei Verkleinerung der Rohrweite ist imstande, eine beträchtliche Differenz, die bei früheren Messungen mit kleiner (8 mm) und großer (38 mm) Rohrweite aufgetreten war, zu erklären.

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der eine von uns (K.) mit Hilfe von Absorptionsmessungen die Oszillatorenzahlen $\mathfrak{N}^2)$ an der positiven Säule

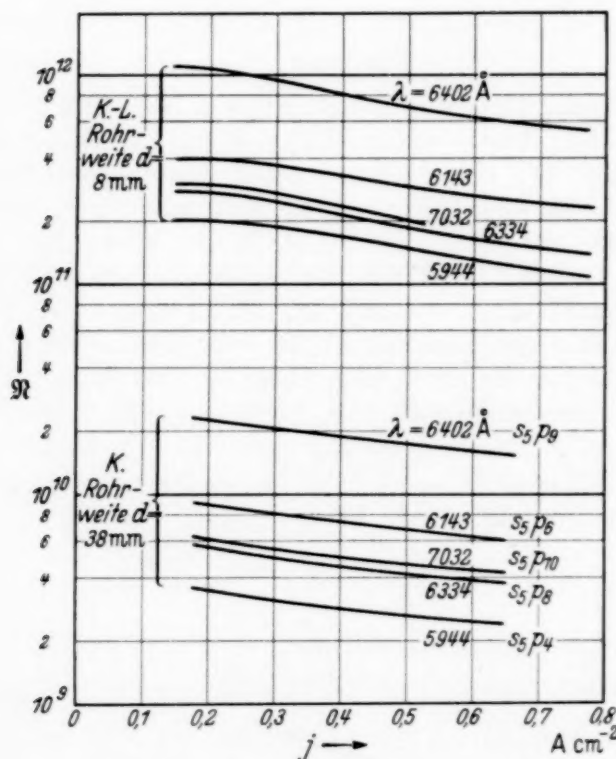


Fig. 1. \mathfrak{N} -Werte der stärksten s_5 -Linien bei K.-L. und K. in Abhängigkeit von der Stromdichte.

einer Neon-Entladung bestimmt und die Ergebnisse mit denen verglichen, die Kopfermann und Ladenburg (K.-L.) auf Grund von Dispersionsmessungen³⁾ ebenfalls am Neon erhalten hatten. Die Werte der verglichenen

¹⁾ K. Krebs, ZS. f. Phys. **101**, 604, 1936. — ²⁾ Wegen der Bedeutung dieser Größe \mathfrak{N} siehe die unter ¹⁾ und ³⁾ zitierten Arbeiten und die dort angegebene Literatur. — ³⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **65**, 167, 1930.

s_5 -Linien sind hier, zur Übersicht auf gleiche Stromdichten bezogen, in Fig. 1 noch einmal wiedergegeben. Man sieht, daß sie qualitativ den gleichen Gang und innerhalb der einzelnen Linien auch die gleiche Reihenfolge aufweisen. Die Absolutwerte sind jedoch bei K.-L. etwa 40 bis 50 mal größer. Als Hauptgrund für diese Erscheinung war schon früher der Unterschied in den Rohrweiten und die dadurch bedingte Änderung des Gradienten vermutet worden. Die im folgenden beschriebenen Messungen sollten diesen Punkt klären.

Es wurden daher die Absorptionsmessungen an einer Röhre mit verschiedenen Rohrweiten in genau derselben Weise wiederholt.

Die Meßanordnung der dabei angewandten „Wechsellichtmethode“ ist hier noch einmal in Fig. 2 wiedergegeben. Es bedeuten E die Emissionsröhre,

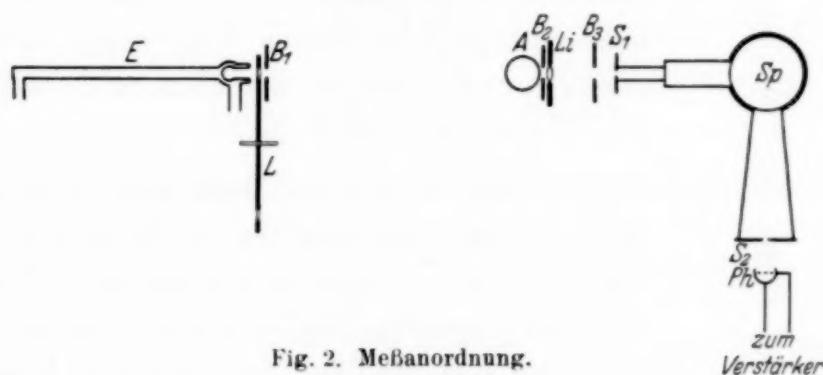


Fig. 2. Meßanordnung.

L die Lochscheibe zur Intermittierung des Emissionslichtes, A die Absorptionsröhre, Li die Abbildungslinse, die das Licht von E auf den Spalt S_1 des Spektrographen Sp abbildet, B_1, B_2, B_3 Blenden zur besseren Definierung des Strahlenganges, S_2 den Austrittsspalt zur Ausblendung der einzelnen Spektrallinien, die in der Photozelle Ph einen Photostrom erzeugen, der nach entsprechender Verstärkung gemessen wird. Die Schaltung des Verstärkers ist (durch Kondensatorankoppelung) derart gewählt, daß nur Wechsel- bzw. pulsierende Gleichströme verstärkt werden. Dadurch wird erreicht, daß nur die von der Emissionsröhre E herrührende alternierende Komponente des Photostromes wirklich gemessen wird, während das konstante Licht der Absorptionsröhre im Verstärker nicht zur Geltung kommt. Bei Kenntnis der Form der Spektrallinien im Emissions- und Absorptionsrohr, die man spektroskopisch gesondert bestimmen muß, kann man aus der Größe der Absorption den Absorptionskoeffizienten berechnen, der als Faktor direkt die Größe \mathfrak{N} (genauer $\mathfrak{N}l$, wobei l die Länge der Absorptionsschicht bedeutet) enthält. — Bezüglich apparativer Einzelheiten und Auswertung der Messungen muß auf genannte Arbeit verwiesen werden.

Die Konstruktion und die Maße der hier verwendeten Absorptionsröhre sind aus Fig. 3 ersichtlich. Um einen Anschluß an die früheren Messungen zu gewinnen, wurde eine der Rohrweiten (d_3) gleich der früher benutzten gewählt (38 mm) und auch derselbe Fülldruck (2,7 mm Hg) wie

früher verwendet. Die am Absorptionsrohr angebrachte spaltförmige Blende B_2 , die die durchstrahlte Schichtlänge besser definieren soll, konnte hier aus Intensitätsgründen nicht kleiner als 14 mm gemacht werden. Da diese Breite bei den kleineren Rohrweiten zur Erreichung einer einheitlichen Schichtlänge nicht ausreicht, wurden bei der Auswertung für die Rohr-

weiten 17 und 27 mm korrigierte Werte eingesetzt. Die Korrektur ergab sich dadurch, daß die durch die Blendenbreite von 14 mm bedingte mittlere Schichtlänge berechnet wurde. Für das 17 mm-Rohr ergab sich dabei eine effektive Schichtlänge von 15 mm, für das 27 mm-Rohr eine solche von 26 mm. Für kleine Absorptionen (d. h. solche, die noch der Schichtlänge proportional sind), wie sie hier größtenteils vorliegen, ist dieser Weg exakt richtig, für größere nur angenähert, was aber, da es sich nur um eine Korrektur handelt, keine Rolle spielt.

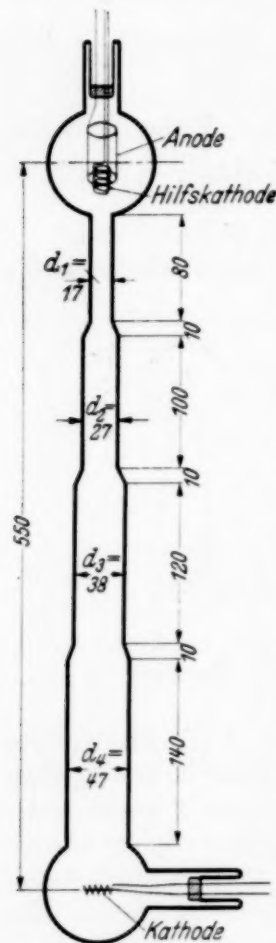


Fig. 3. Absorptionsrohr
(Maße in mm).

übrige Kurvenverlauf wurde dann dem bereits bekannten als geometrisch ähnlich angenommen. Natürlich ist dieser Weg, insbesondere die lineare

Zur Auswertung der Messungen ist es nun u. a. nötig, die Temperaturen der Absorptionsschichten zu kennen. Da ein hierbei auftretender Fehler nur einen sehr geringen Einfluß auf das Endergebnis hat, haben wir uns hier damit begnügt, eine Abschätzung der Temperatur vorzunehmen. Die Abschätzung benutzt die bereits bekannten Temperaturwerte der früheren Absorptionsröhre mit der Rohrweite 38 mm und der Emissionsröhre mit der Rohrweite 25 mm. Diese vorhandenen Werte wurden in Fig. 4 eingetragen und die für die übrigen Rohrweiten d_1 , d_2 , d_4 bei 4 Amp. zu erwartenden Werte durch lineare Inter- bzw. Extrapolation ermittelt¹⁾. Der

¹⁾ Die Verschiedenheit des Druckes in der Emissions- und der Absorptionsröhre (1,6 bzw. 2,7 mm Hg) wird dabei als unwesentlich angesehen; denn die Wärmeerzeugung pro sec und damit die Temperatur kann bei konstanter Stromstärke als nur vom Gradienten, der Rohrweite und der Wärmeleitfähigkeit abhängig betrachtet werden. Der Gradient ist aber in dem betreffenden Bereich druckunabhängig (A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927) und nur durch die Rohrweite bedingt. Auch die Wärmeleitfähigkeit ist bekanntlich im vorliegenden Bereich druckunabhängig, so daß letzten Endes die Temperatur allein durch die Rohrweite bestimmt ist.

Extrapolation, nicht exakt; die entstehenden Fehler können jedoch 100° nicht überschreiten und daher für die Bestimmung der \mathfrak{R} -Werte nur eine unbedeutende Rolle spielen. Für den Fall beispielsweise der Linie $s_5 p_9$ bei 4 Amp. und der Rohrweite d_3 wurden nämlich die Abweichungen $\Delta \mathfrak{R}$ ermittelt, die sich bei Annahme einer um ΔT_A verschiedenen Temperatur

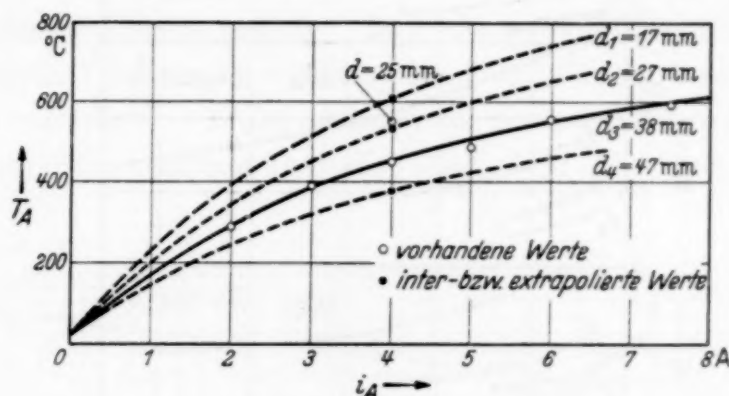


Fig. 4. Zur Temperaturabschätzung.

ergeben. Aus Fig. 5 ersieht man, daß bei Temperaturfehlern von 100° höchstens ein Fehler von 2% in \mathfrak{R} entstehen kann.

Es wurden nun an jeder der vier Rohrweiten bei den Stromstärken 2 bis 6 Amp. die Absorptionen verschiedener Linien gemessen und daraus die \mathfrak{R} -Werte bestimmt. Das Ergebnis zeigt Fig. 6, in der, da ein Vergleich der \mathfrak{R} -Werte bei gleicher Stromdichte stattfinden soll, diese als Abszisse benutzt wurde. Die Kurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie die aus den Messungen von K.-L. und K. bekannten. Die Werte für die Rohrweite d_3 stimmen mit denen von K. praktisch überein (siehe Fig. 6), ein Zeichen für die gute Reproduzierbarkeit der Absorptionsmessungen. Man sieht auch, daß bei sonst gleichen Verhältnissen¹⁾ die

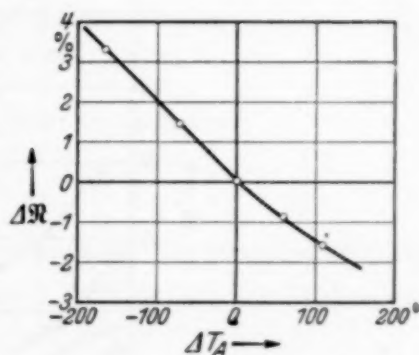


Fig. 5. Fehler $\Delta \mathfrak{R}$ bei einem Fehler ΔT_A . (Berechnet für Linie $s_5 p_9$, 4 Amp. und Rohrweite d_3 .)

¹⁾ Der infolge der verschiedenen Temperaturen in den einzelnen Rohrweiten vorhandene Dichteunterschied kann als belanglos betrachtet werden. Nach den oben abgeschätzten Temperaturen zu urteilen, können die Dichten in der kleinsten und größten Rohrweite sich höchstens um 30% ihres Mittelwertes unterscheiden, was nach K.-L. (ZS. f. Phys. 48, 26, 1928) Unterschiede in den \mathfrak{R} -Werten von maximal 10% verursachen könnte. Für den Zweck vorliegender Arbeit ist dies belanglos.

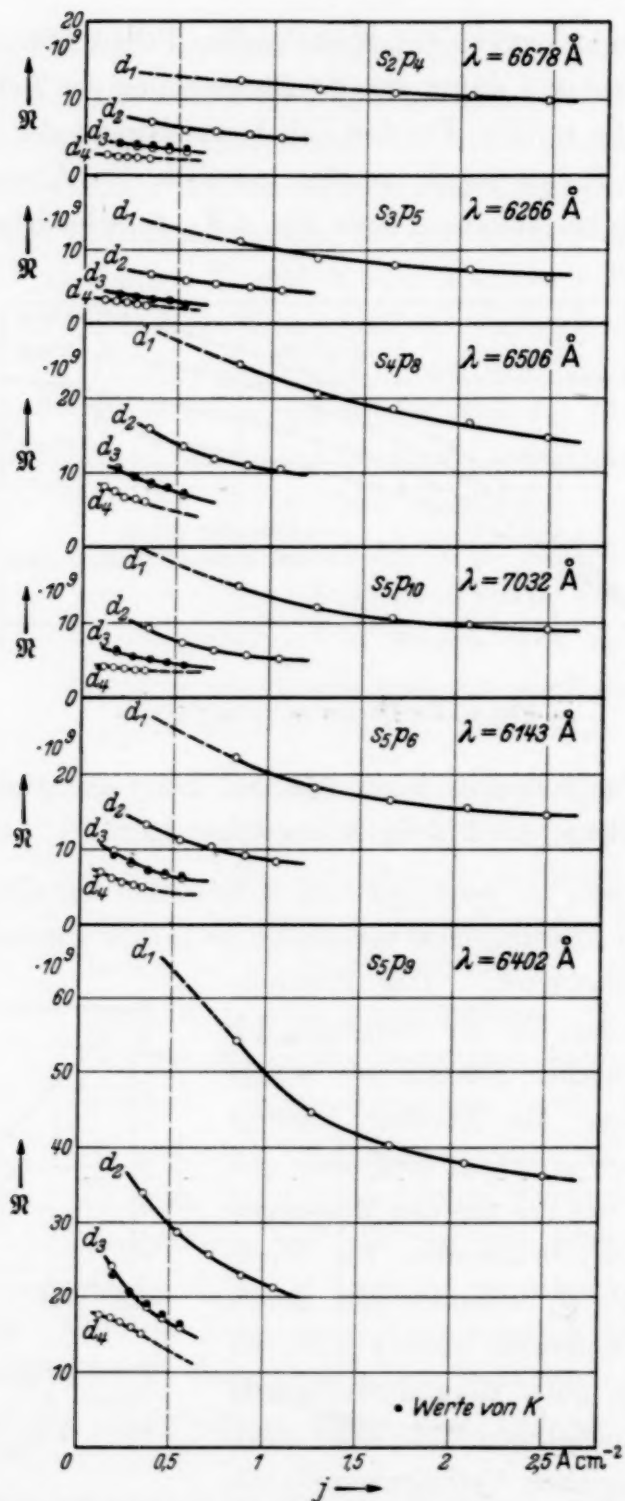


Fig. 6. Abhängigkeit der \mathcal{R} -Werte von der Stromdichte bei verschiedenen Rohrdurchmessern: $d_1 = 17$ mm, $d_2 = 27$ mm, $d_3 = 38$ mm, $d_4 = 47$ mm.

\mathcal{R} -Werte mit kleinerer Rohrweite stark ansteigen. Wie schon früher erwähnt, dürfte dies an dem gleichzeitigen Anstieg des Gradienten liegen, der im Neon bei den hier vorliegenden Drucken proportional zu $1/d$ erfolgt ¹⁾.

¹⁾ A. Güntherschulze, a. a. O.

Diese Tatsache kannman benutzen, um aus früheren Gradientenbestimmungen für die Rohrweiten 1 cm und 3,8 cm die bei den anderen Rohrweiten vorhandenen Gradienten herzuleiten. Wie aus Fig. 7 ersichtlich, wurde zwischen den Geraden *a* und *b* auf Grund der eben erwähnten Gesetzmäßigkeit eine Skala interpoliert, durch die man an den entsprechenden Punkten die zu den anderen Rohrweiten gehörigen Gradientenkurven legen kann¹⁾. Daß die so ermittelten Kurven recht gut die wahren Verhältnisse wiedergeben, konnte direkt bestätigt werden: Für die Stromstärke von 2 Amp. wurden bei den entsprechenden (punktiert verbundenen) Stromdichtewerten die Gradienten abgelesen und daraus

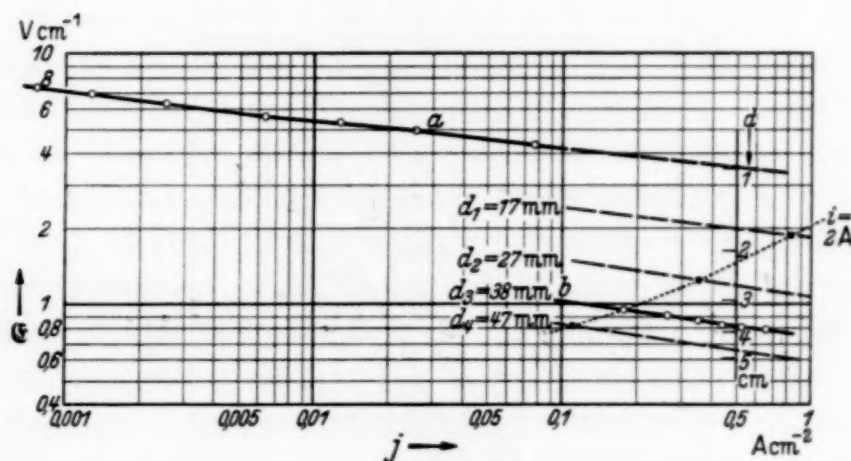


Fig. 7. Gradienten der Neon-Säule in Abhängigkeit von der Stromdichte, a) bei K.-L., Rohrweite 1 cm, b) bei K., Rohrweite 3,8 cm.

Kurven für d_1 , d_2 und d_4 durch Inter- bzw. Extrapolation ermittelt.

unter Berücksichtigung der verschiedenen Rohrlängen²⁾ die Brennspannung berechnet. Sie ergab sich zu 60 Volt, während 63 Volt an der Röhre gemessen wurde.

Um den Anstieg der \mathfrak{N} -Werte mit der reziproken Rohrweite bzw. dem Gradienten besser zu übersehen, wurden die bei einer bestimmten Stromdichte (0,5 Amp./cm²) vorhandenen Werte in ihrer Abhängigkeit von $1/d$

¹⁾ Die Skala wurde allerdings ein wenig gestreckt, da sie sonst nicht quantitativ zu den Geraden *a* und *b* gepaßt hätte, die wohl infolge geringer experimenteller Fehler eine kleine Abweichung von der $1/d$ -Beziehung aufweisen. — ²⁾ Die in den Kugeln verlaufende Entladungsstrecke wurde dabei der größten Rohrweite zugerechnet (siehe oben Fig. 3) und der Kathodenfall wegen der Verwendung von Glühkathoden vernachlässigt.

in Fig. 8 zusammengestellt. Die Werte für die Rohrweiten d_1 und d_4 mußten zu diesem Zwecke extrapoliert werden. Aus praktischen Gründen wurde hier ein logarithmischer Maßstab gewählt, da sich zeigte, daß bei dieser

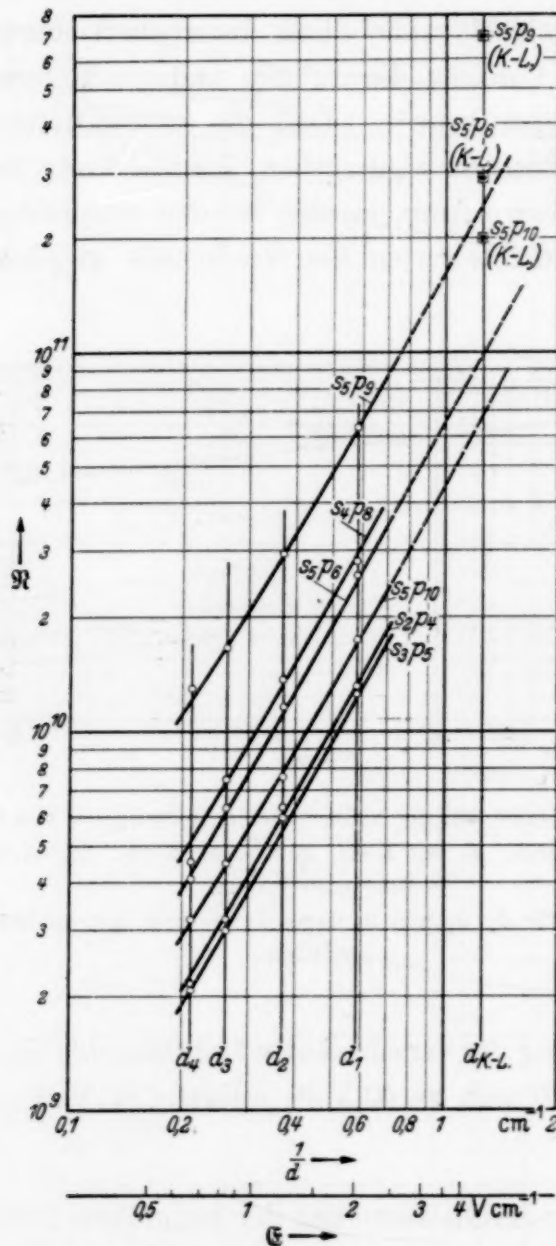


Fig. 8. Abhängigkeit der R -Werte vom Rohrdurchmesser bzw. Gradienten bei der Stromdichte von $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

(Gradientenskala nach Fig. 7.) Werte von K.-L.

Art der Darstellung sich innerhalb der Meßgenauigkeit parallele Gerade ergeben. Unter der Annahme, daß diese Linearität sich auch nach kleineren Rohrweiten hin fortsetzen würde, kann man dann auf die Rohrweite von K.-L.

$[d_{K.-L.} = 0,8 \text{ cm}^1]$ extrapolieren. Infolge des starken Anstiegs der \mathfrak{N} -Werte mit der reziproken Rohrweite ergeben sich dabei für die gemeinsam mit K.-L. untersuchten Linien Werte, die gegenüber den früheren Messungen schon um mehr als eine Zehnerpotenz höher liegen, allerdings hinter den Werten von K.-L. noch um den Faktor 2,9 zurückstehen; daß dieser Faktor bei allen drei Linien genau gleich ist, läßt darauf schließen, daß der Unterschied systematischer Art sein muß.

Mehrere Gründe können dafür verantwortlich gemacht werden. Zunächst ist nach diesbezüglichen Messungen²⁾ als sicher anzunehmen, daß eine Vergrößerung des Druckes von 1 mm Hg (K.-L.) auf 2,8 mm Hg (K.) eine Verkleinerung der \mathfrak{N} -Werte um etwa 20% zur Folge hat. Ein weiterer Grund kann darin liegen, daß alle unsere Werte ja nur einen Mittelwert über den Querschnitt der Absorptionsröhre darstellen. Es wäre denkbar, daß sie zur Wand hin stark abfallen und dafür im Zentrum, das bei K.-L. durch Längsdurchstrahlung der Röhre direkt ausgemessen wurde, um so größer sind. Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß bei K.-L. „laufende Schichten“ in der Entladung vorhanden waren, die bei uns mit Rücksicht auf die Meßmethode vermieden wurden. Unter der Annahme, daß eine Anregung überhaupt nur in den leuchtenden Teilen stattfände, deren Breite gleich der der dunklen Teile war, wurden bei K.-L. die laufenden Schichten durch Einsetzen der halben Rohrlänge berücksichtigt. Nun ist es aber denkbar, daß, obwohl in den dunklen Teilen keine Anregung der p -Zustände (der Ausgangszustände der rotgelben Linien) stattfinden kann, dennoch in mehr oder weniger hohem Maße die s -Zustände³⁾ angeregt werden; deren Anzahl N_s bestimmt aber in erster Linie auf Grund der bekannten Beziehung

$$\mathfrak{N}_{sp} = N_s f_{sp} \left(1 - \frac{N_p g_s}{N_s g_p} \right)$$

die Größe der \mathfrak{N} -Werte, da $\frac{N_p}{g_p}$ stets $<$ oder $\ll \frac{N_s}{g_s}$. Weiterhin könnte, selbst wenn man die Möglichkeit einer fortbestehenden Anregung der s -Zustände ausschließt, infolge der langen Lebensdauer der metastabilen s_5 -Zustände eine gewisse Zahl von ihnen in den dunklen Teilen erhalten

¹⁾ Nicht 1 cm, wie in der früheren Arbeit (K.) irrtümlich angegeben wurde. 1 cm Rohrweite lag nur bei der obenerwähnten Gradientenbestimmung von K.-L. vor. — ²⁾ K.-L. siehe Fußnote 1, Seite 137. — ³⁾ Gemeint sind immer die $1s$ - bzw. $2p$ -Zustände (in der Bezeichnungsweise von Paschen).

bleiben. Nach Angaben von K.-L. betrug die Geschwindigkeit der Schichten bei 0,5 Amp./cm² etwa 900 m/sec, die Breite der dunklen Teile 8 cm. Dies ergibt eine Dunkeldauer von etwa 10^{-4} sec, während die Lebensdauer der s_5 -Zustände von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} sec¹⁾ ist. Auf Grund der eben dargelegten Annahme könnten sich also die \mathfrak{R} -Werte von K.-L. um einen weiteren (quantitativ allerdings gar nicht angebbaren) Betrag verkleinern. — Die angeführten Faktoren, Verschiedenheit des Druckes und der Durchstrahlungsrichtung und die laufenden Schichten können also die Tatsache, daß unsere auf 0,8 cm extrapolierten \mathfrak{R} -Werte nur 35% der von K.-L. betragen, dem Abweichungssinne nach voll erklären und dürften auch quantitativ hinreichend sein.

Zum Schluß soll nun noch die Größe des Anstiegs der \mathfrak{R} -Werte mit dem Gradienten in groben Zügen gedeutet werden. Dabei gehen wir davon aus, daß auf Grund obiger Gleichung die \mathfrak{R} -Werte in erster Linie durch die Zahl N_s der s -Zustände bestimmt ist. Weiter wird vorausgesetzt, daß die Gleichgewichtsausbildung zwischen den Anregungszuständen bei höheren Stromdichten (unserer Größenordnung) vorwiegend durch Elektronenstöße bedingt wird²⁾, denen gegenüber die Strahlung eine zu vernachlässigende Rolle spielt. Die s -Zustände sind nun die tiefsten vom Grundzustand aus erreichbaren und liegen 16 bis 17 Volt über diesem. Als Ursache für die Bildung der s -Zustände kommen dann nur Elektronen von 16 bis 17 Volt in Frage³⁾, während an der Vernichtung der s -Zustände, sei es durch Stöße zweiter Art oder durch weitere stufenweise Anregung, dagegen alle Elektronen beteiligt sein können. Eine elementare Gleichgewichtsbetrachtung ergibt dann, daß im stationären Zustand die Zahl N_s dem Bruchteil α (nicht der absoluten Zahl) der Anregungselektronen proportional ist, also, wenn wir mal nur die 16—17 Volt-Elektronen als anregend betrachten,

$$N_s = \text{const. } \alpha_{[16-17]}$$

(wobei die Konstante natürlich nur für eine bestimmte Strom- und Gasdichte gilt). Um diesen Bruchteil berechnen zu können, muß man die zu-

¹⁾ K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **26**, 685, 1925; K. W. Meissner u. W. Graffunder, Ann. d. Phys. **84**, 1009, 1927; H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925. — ²⁾ Siehe dazu H. Kopfermann u. R. Ladenburg, a. a. O. und Naturwissensch. **19**, 513, 1931. — ³⁾ Natürlich werden auch schnellere Elektronen anregen. Da diese jedoch viel seltener sind und das Maximum der Anregungsfunktion (die im einzelnen u. W. nach nicht bekannt ist) auch dicht bei der Anregungsspannung liegen dürfte, wird hier der Einfachheit halber nur dies eine Intervall betrachtet.

gehörige Elektronentemperatur kennen. Nun ist nach Engel-Steenbeck¹⁾ die Elektronentemperatur der Neonsäule in Abhängigkeit von Rohrweite und Druck bereits bekannt. Die hiernach für unsere Verhältnisse erhaltenen Temperaturen T_E sind graphisch in Fig. 9 wiedergegeben. Auf Grund dieser

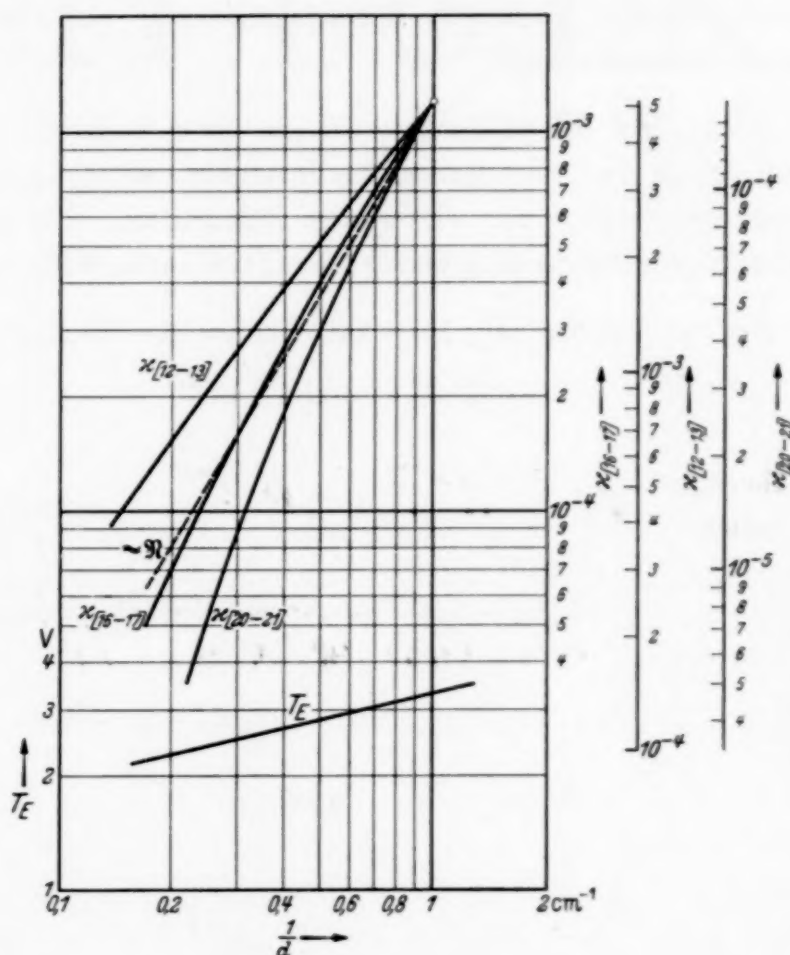


Fig. 9. Elektronentemperatur T_E in Abhängigkeit von der Rohrweite (nach Engel-Steenbeck) und Bruchteil x der Elektronen, die sich bei der betreffenden Elektronentemperatur in dem in Klammern angegebenen Voltintervall befinden.

Werte T_E kann man dann (unter Zugrundelegung einer Maxwell-Verteilung) den in einem beliebigen Voltintervall befindlichen Bruchteil x von Elektronen berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist für drei verschiedene Voltintervalle in Fig. 9 miteingetragen, und zwar derart, daß die Kurven an einem bestimmten Punkt zusammenlaufen. Wegen des logarithmischen

¹⁾ Engel-Steenbeck, Physik und Technik der Gasentladung, Bd. II, S. 86.

Maßstabes ist dazu nur eine Parallelverschiebung nötig, bei der die Anstiege der Kurven sich nicht ändern und nun leicht mit dem (gestrichelt angedeuteten) Anstieg der \mathfrak{R} -Werte aus Fig. 8 verglichen werden können. Man sieht, daß das 16—17 Volt-Intervall sich am besten von allen dreien dem Anstieg der \mathfrak{R} -Werte anpaßt, jedenfalls so, daß dieser in Anbetracht unserer äußerst einfachen Betrachtungsweise als ausreichend erklärt angesehen werden kann.

Herrn Prof. Kopfermann sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse vielmals gedankt. Auch der „Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram)“ danken wir wieder für die Überlassung verschiedener entladungstechnischer Materialien.

Berlin-Charlottenburg, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.